

ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE • BAND 29 • HEFT 7 • AUGUST 1937

Eine Verschärfung der verbesserten Sommerfeldschen Fortpflanzungsformel für drahtlose Wellen zur Ausbreitung ihres Gültigkeitsgebietes nach kleineren Abständen

Von K. F. Niessen

(Naturkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken
Eindhoven-Holland)

(Mit 8 Abbildungen)

Zusammenfassung

Formeln werden abgeleitet und Abbildungen gezeichnet, die es erlauben, das Feld eines vertikalen infinitesimalen Dipolenders auf ebener Erde in einem Entfernungsbereich von einigen Wellenlängen auf der Erdoberfläche zu studieren. Hierzu ist die bekannte Sommerfeldsche Theorie (*und zwar die von Sommerfeld 1926 verbesserte Formel*) zu verschärfen, was mittels einer von van der Pol und Verf. abgeleiteten exakten Formel für die Hertzsche Π -Funktion erreicht wird, und wobei man, wie in einer vorigen Arbeit¹⁾ gezeigt, auch „Nahewirkungsterme“ zu berücksichtigen hat. In der vorliegenden Arbeit wird der Fall beliebiger Bodenkonstanten betrachtet.

§ 1. Formeln für $0 < \epsilon_0 < 0,1$

In einer vorigen Arbeit¹⁾ betrachteten wir einen vertikalen infinitesimalen Dipolender auf ebener Erde und berechneten für einen Punkt auf der Erdoberfläche im Abstand r vom Sender das Produkt von r und der Amplitude des Magnetfeldes, und ebenso das Produkt von r und der Amplitude des vertikalen elektrischen Feldes. Diese Produkte, so normiert, daß sie im Falle einer unendlich gut leitenden Erde gleich 1 werden, nannten wir $M(H_\varphi)$ bzw. $M(E_\delta)$:

$$M(H_\varphi) = r |H_\varphi|,$$

$$M(E_\delta) = r |E_\delta|,$$

und diese wurden damals berechnet unter der Annahme eines sehr kleinen Absolutwertes ϵ_0 der „numerischen“ Distanz: $\epsilon_0 \ll 1$.

1) K. F. Niessen, Ann. d. Phys. [5] 28. S. 209. 1937.

Die von Sommerfeld definierte numerische Distanz ϱ ist im allgemeinen komplex:

$$\varrho = \varrho_0 e^{ib}.$$

Für den Absolutwert ϱ_0 und das Argument b gilt bekanntlich:

$$(1) \quad \varrho_0 = \frac{\pi}{\varepsilon_2} r^* \sin b.$$

$$(2) \quad \operatorname{tg} b = \frac{\varepsilon_2}{2 c \sigma \lambda},$$

wo

ε_2 = Dielektrizitätskonstante der Erde,

σ = Leitvermögen der Erde (in C. G. S.-Einheiten),

λ = Wellenlänge in Zentimeter,

$c = 3 \cdot 10^{10}$ (Lichtgeschwindigkeit),

$$r^* = \frac{r}{\lambda}.$$

In der erwähnten Arbeit fanden wir für

$$\varrho_0 \ll 1:$$

$$M^2(H_\varphi) = 1 + T_1 + K_1,$$

$$M^2(E_b) = 1 + T_1 + K_2$$

mit

$$T_1 = -2 \sqrt{\pi \varrho_0} \sin \frac{b}{2} + \varrho_0 (\pi - 4 \cos b),$$

$$K_1 = \frac{1}{\pi r^*} \left(\frac{5}{8} \sqrt{\pi \varrho_0} \cos \frac{b}{2} - 2 \varrho_0 \sin b \right),$$

$$K_2 = \frac{1}{\pi r^*} \left(\frac{9}{8} \sqrt{\pi \varrho_0} \cos \frac{b}{2} - 4 \varrho_0 \sin b \right).$$

Terme mit $\frac{1}{(2\pi r^*)^2}$ wurden gegen 1 vernachlässigt. Die Entwicklungen nach ϱ_0 wurden bis einschließlich ϱ_0 ausgeführt, so daß obige Formeln nur bei

$$\varrho_0 \ll 1$$

anwendbar sind.

In der vorliegenden Arbeit wollen wir nun (was schon in der vorigen Arbeit angekündigt wurde) erstens: Formeln angeben, die auch für größere ϱ_0 brauchbar sind, nämlich einige für $0 < \varrho_0 < 0,1$ und einige für $0 < \varrho_0 < 1$, und zweitens: die Größen $M^2(H_\varphi)$ und $M^2(E_b)$, wie sie sich aus den früheren und den neuen erweiterten Formeln ergeben, graphisch abbilden.

Führt man die in der vorigen Arbeit benötigten Entwicklungen um einige Potenzen von ϱ_0 genauer aus, so leitet derselbe Gedankengang wie dort zu:

$$(3) \quad \begin{cases} M^2(H_\varphi) = 1 + (T_1 + \tau_1) + (K_1 + \kappa_1), \\ M^2(E_b) = 1 + (T_1 + \tau_1) + (K_2 + \kappa_2), \end{cases}$$

worin die neu hinzugekommenen Größen bedeuten:

$$\tau_1 = 2\sqrt{\pi\varrho_0^3} \left(\sin \frac{3}{2}b - 2 \sin \frac{b}{2} \right) + \varrho_0^3 \left(4 + \frac{8}{3} \cos 2b - 2\pi \cos b \right),$$

$$\begin{aligned} \kappa_1 = \frac{1}{\pi r^*} & \left[\frac{\sqrt{\pi\varrho_0^3}}{8} \left(6 \cos \frac{b}{2} - 17 \cos \frac{3}{2}b \right) \right. \\ & \left. + \varrho_0^3 \left(\frac{8}{3} \sin 2b - \frac{3\pi}{2} \sin b \right) \right], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \kappa_2 = \frac{1}{\pi r^*} & \left[\frac{\sqrt{\pi\varrho_0^3}}{8} \left(14 \cos \frac{b}{2} - 29 \cos \frac{3}{2}b \right) \right. \\ & \left. + \varrho_0^3 \left(\frac{16}{3} \sin 2b - \frac{5\pi}{2} \sin b \right) \right]. \end{aligned}$$

Diese erweiterten Formeln sind gut brauchbar im Gebiet $0 < \varrho_0 < 0,1$. Auch hier sind wiederum Terme mit dem Faktor $\frac{1}{(2\pi r^*)^2}$ gegen 1 vernachlässigt.

Da wir später für die graphischen Abbildungen auch noch Formeln für den Bereich $\varrho_0 \sim 1$ brauchen werden, wollen wir auch Formeln ableiten, die für jeden ϱ_0 -Wert im Bereich $\varrho_0 < 1$ gültig sind. Auch hier werden wir wieder Terme mit $\frac{1}{(2\pi r^*)^2}$ gegen 1 vernachlässigen, was sich später als erlaubt ergeben wird.

§ 2. Formeln für $0 < \varrho_0 < 1$

Nach der vorigen Arbeit haben wir:

$$(4) \quad \begin{cases} M^2(H_\varphi) = \Re^2 + \Im^2 + \frac{\varrho_0}{\pi r^*} \left(\Re_s \frac{\partial \Im_s}{\partial \varrho_0} - \Im_s \frac{\partial \Re_s}{\partial \varrho_0} \right), \\ M^2(E_\delta) = \Re^2 + \Im^2 + \frac{2\varrho_0}{\pi r^*} \left(\Re_s \frac{\partial \Im_s}{\partial \varrho_0} - \Im_s \frac{\partial \Re_s}{\partial \varrho_0} \right), \end{cases}$$

wobei \Re_s und \Im_s die aus der Sommerfeldschen Theorie bekannten Größen sind.

Wir basieren uns auf Sommerfelds Arbeit von 1926, nicht auf der von 1909, wie es Rolf getan hat, denn nur das in 1926 angegebene Resultat ist in Übereinstimmung mit den von van der Pol und Niessen erreichten Ergebnissen. Die von Rolf ausgeführten Rechnungen sind von K. A. Norton verbessert worden¹⁾. Norton hat, wie es auch sein soll, die unten anzugebenden Reihen für \Re_s und \Im_s benutzt und nicht die von Rolf erwähnten, die durch einen Vorzeichenwechsel von $\sqrt{\pi\varrho_0}$ aus den untenstehenden hervorgehen. Wenn wir unten von „Sommerfeldschen“ Kurven

1) K. A. Norton, Proc. Inst. Rad. Eng. 24. S. 1367. 1936, wo auch Literaturverzeichnis.

sprechen, meinen wir natürlich nicht die von Rolf gezeichneten Kurven, die man öfters Sommerfeld-Rolfsche Kurven nennt, sondern die von Norton gezeichneten, die auf der korrigierten Sommerfeldschen Formel von 1926 beruhen, welche auch aus der von van der Pol und Niessen abgeleiteten Π -Funktion als erste Näherung hervorging.

In der verbesserten Sommerfeldschen Theorie hat man für

$$\varrho_0 < 1:$$

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} \Re_s &= 1 - 2\varrho_0 \cos b + \frac{(2\varrho_0)^2}{1 \cdot 3} \cos 2b - \frac{(2\varrho_0)^3}{1 \cdot 3 \cdot 5} \cos 3b + \dots \\ &\quad - \sqrt{\pi\varrho_0} \left(\sin \frac{b}{2} - \varrho_0 \sin \frac{3}{2}b + \frac{\varrho_0^2}{2!} \sin \frac{5}{2}b - \dots \right), \end{aligned} \right.$$

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} \Im_s &= -2\varrho_0 \sin b + \frac{(2\varrho_0)^2}{1 \cdot 3} \sin 2b - \frac{(2\varrho_0)^3}{1 \cdot 3 \cdot 5} \sin 3b + \dots \\ &\quad + \sqrt{\pi\varrho_0} \left(\cos \frac{b}{2} - \varrho_0 \cos \frac{3}{2}b + \frac{\varrho_0^2}{2!} \cos \frac{5}{2}b - \dots \right). \end{aligned} \right.$$

Den Fall $\varrho_0 > 1$ brauchen wir praktisch nicht gesondert zu betrachten, wie sich später zeigen wird.

Die in (4) auftretenden Größen \Re und \Im sind nur um Terme mit $\frac{1}{2\pi r^2}$ von \Re_s und \Im_s verschieden.

Sie entstanden aus der Zerlegung in Real- und Imaginärteil von

$$U + jV = \Re + j\Im,$$

wobei die komplexen Größen U und V in der vorigen Arbeit angegeben wurden. Sie entstanden bei der Entwicklung einer von van der Pol und Niessen abgeleiteten exakten Formel für die Hertzsche Π -Funktion.

Die erste Näherung führte einfach auf die verbesserte Sommerfeldsche Formel:

$$\Pi \rightarrow \frac{e^{jk_1 r}}{r} [u(\varrho) + jv(\varrho)]$$

$$\left(k_1 = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad j = \sqrt{-1} \right)$$

mit den Größen:

$$u(\varrho) = 1 - 2\sqrt{\varrho} e^{-\varrho} \int_0^{\sqrt{\varrho}} e^{w^2} dw,$$

$$v(\varrho) = \sqrt{\pi\varrho} e^{-\varrho},$$

die also bei komplexer ϱ auch selber komplex sind und deren Kombination $u(\varrho) + jv(\varrho)$ nach dem Schema:

$$u(\varrho) + jv(\varrho) = \Re_s + j\Im_s$$

in Real- und Imaginärteil zerlegt wurde.

Die zweite Näherung, wo Terme mit $\frac{1}{2\pi r^*}$ neben 1 mit berücksichtigt wurden, führte zu:

$$\Pi = \frac{e^{jk_1 r}}{r}(U + jV),$$

wo U und V um Terme mit $\frac{1}{2\pi r^*}$ von $u(\varrho)$ und $v(\varrho)$ verschieden waren und deren explizite Form in der vorigen Arbeit angegeben wurde.

Schreibt man darin:

$$(7) \quad \begin{cases} \varrho = \varrho_0 \cos b + j\varrho_0 \sin b, \\ \Re_s = S \cos \Phi, \\ \Im_s = S \sin \Phi, \end{cases}$$

so bekommt man:

$$\begin{aligned} (\Re - \Re_s) 2\pi r^* &= \frac{3\varrho_0 \sin b}{4} + \frac{1}{8} S \sin \Phi - \frac{\varrho_0}{2} S \sin(\Phi + b) \\ &\quad + \frac{3}{2} \varrho_0^2 S \sin(\Phi + 2b), \\ (\Im - \Im_s) 2\pi r^* &= \frac{1 - 6\varrho_0 \cos b}{8} - \frac{S}{8} \cos \Phi + \frac{\varrho_0}{2} S \cos(\Phi + b) \\ &\quad - \frac{3}{2} \varrho_0^2 S \cos(\Phi + 2b). \end{aligned}$$

Da wir Terme mit $\frac{1}{(2\pi r^*)^2}$ gegen 1 vernachlässigen, können wir in (4) schreiben:

$$\begin{aligned} \Re^2 + \Im^2 &= (S \cos \Phi + \Re - \Re_s)^2 + (S \sin \Phi + \Im - \Im_s)^2 \\ &= S^2 + 2S \cos \Phi \cdot (\Re - \Re_s) + 2S \sin \Phi \cdot (\Im - \Im_s) \end{aligned}$$

und darin die soeben gefundenen Ausdrücke für $\Re - \Re_s$ und $\Im - \Im_s$ substituieren.

In (4) brauchen wir auch noch den Wert von:

$$S \cos \Phi \cdot \frac{\partial \Im_s}{\partial \varrho_0} - S \sin \Phi \cdot \frac{\partial \Re_s}{\partial \varrho_0},$$

wo wir zur Auswertung der Differentialquotienten die Entwicklungen (5) und (6) benutzen können, wenigstens wenn $\varrho_0 < 1$ ist. Wir bekommen nach einigen Umformungen, wobei wiederum Terme mit $\frac{1}{(2\pi r^*)^2}$ gegen 1 vernachlässigt werden, die neuen erweiterten Formeln für $\varrho_0 < 1$:

$$(8) \quad M^2(H_\varphi) = S^2 + \frac{(\alpha + \beta)S}{\pi r^*},$$

$$(9) \quad M^2(E_h) = S^2 + \frac{(\alpha + 2\beta)S}{\pi r^*}$$

mit den Abkürzungen:

$$(10) \quad \alpha = \frac{1}{8} \sin \Phi - \frac{3}{4} \varrho_0 \sin(\Phi - b) - \frac{\varrho_0}{2} S \sin b + \frac{3}{2} \varrho_0^2 S \sin 2b,$$

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} \beta &= \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{n \sqrt{\pi}}{H\left(n - \frac{1}{2}\right)} \varrho_0^n \sin(\Phi - nb) \\ &+ \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{\left(n + \frac{1}{2}\right) \sqrt{\pi}}{H(n)} \varrho_0^{n+\frac{1}{2}} \cos\left[\Phi - \left(n + \frac{1}{2}\right)b\right]. \end{aligned} \right.$$

Wir sehen, wie $M^2(H_\varphi)$ und $M^2(E_b)$ um Terme mit $\frac{1}{2\pi r^*}$ von dem verbesserten Sommerfeldschen Wert S^2 abweichen. Der Grund dieser Abweichungen lag nicht nur in dem Umstand, daß wir die Hertzsche Π -Funktion genauer als bei Sommerfeld berechnet haben, sondern auch in dem Umstand, daß wir als Maß für $M^2(H_\varphi)$ und $M^2(E_b)$ nicht

$$|U^2 + V^2| = \Re^2 + \Im^2$$

wählten, sondern die aus (4) folgenden Ausdrücke.

Letztere entstanden bei einer konsequenten Berechnung der Kraftkomponenten aus der Π -Funktion:

$$\Pi = \frac{e^{ik_1 r}}{r} (\Re + j \Im),$$

wobei Terme mit $\partial \Re / \partial r$ und $\partial \Im / \partial r$ mitzunehmen waren, die sonst wegen der üblichen Vernachlässigung von $\frac{1}{2\pi r^*}$ gegen 1 fortgelassen werden konnten. Es hatte natürlich keinen Sinn, die „Nahewirkungskräfte“ mit noch höheren Potenzen von $\frac{1}{2\pi r^*}$ zu berücksichtigen, da die Verschärfung von \Re und \Im nur auf das Mitnehmen von $\frac{1}{2\pi r^*}$ neben 1 beruhte.

In der vorigen Arbeit wurde ausführlich gezeigt, wie eine Verschärfung der Sommerfeldschen Formel für Π wertlos sein würde, wenn nicht zugleich obige Terme mit $\partial \Re / \partial r$ und $\partial \Im / \partial r$ berücksichtigt wurden, weil sie im Endresultat für $M^2(H_\varphi)$ und $M^2(E_b)$ zu Korrekturen von derselben Größenordnung führen werden. Die Formeln (8) und (9) zeigen, wieviel die aus beiden Gründen resultierende Korrektur für $M^2(H_\varphi)$ und $M^2(E_b)$ beträgt. In der Sommerfeldschen Theorie würde man nämlich erwarten:

$$M^2(H_\varphi) \rightarrow S^2,$$

$$M^2(E_b) \rightarrow S^2.$$

Die Größe S ist von K. A. Norton (a. a. O.) als Funktion von ϱ_0 und b graphisch abgebildet worden. Diese würde übrigens nach der Formel

$$(12) \quad S = \sqrt{\Re_s^2 + \Im_s^2}$$

aus (5) und (6) berechenbar sein.

Leider wurde von Norton nicht \Re_s und \Im_s gesondert angegeben, so daß wir den Winkel Φ nach

$$(13) \quad \operatorname{tg} \Phi = \frac{\Im_s}{\Re_s}$$

zuerst aus den Ausdrücken (5) und (6) für \Re_s und \Im_s zu berechnen haben. Diese Hilfsgröße Φ brauchen wir, um mit Hilfe von (8) bis (11) in das Gebiet kleinerer Abstände eindringen zu können.

Der Verlauf der Rechnung wird also im allgemeinen folgender: Bei bekannter Bodenart, Wellenlänge und Abstand vom Sender bestimmt man erstens: ϱ_0 und b nach (1) und (2), zweitens: \Re_s und \Im_s nach (5) und (6), dann S und Φ nach (12) und (13), schließlich: α und β nach (10) und (11), wenn der berechnete ϱ_0 -Wert < 1 ausfällt.

Die Auswertung von $M^2(H_\varphi)$ und $M^2(E_\beta)$ kann dann nach (8) und (9) stattfinden.

Für $\varrho_0 < 0,1$ benutzt man einfacher die ausgeschriebene Formel (3).

Wir haben oben nur den Fall $\varrho_0 < 1$ rechnerisch verfolgt und keine Formeln für den Fall $\varrho_0 > 1$ angegeben. Diese Komplikation würde nämlich nicht lohnend sein, denn wir beabsichtigen Abbildungen zu zeichnen, die sich auf einen Abstandsbereich von 1—4 Wellenlängen vom Sender beziehen. Bei den wirklich vorkommenden Bodenarten bleibt ϱ_0 in diesem Abstandsbereich fast immer < 1 . Nur in einzelnen Fällen und dann nur bei großen Werten vom Argument b der numerischen Distanz wird $\varrho_0 > 1$, z. B. $\varrho_0 \sim 2$ oder 3.

Um M^2 bei $\varrho_0 \sim 2$ oder 3 zu kennen, kann man sich in den Abbildungen vom berechneten Verlauf für $\varrho_0 < 1$ führen lassen und ebenso vom Umstand, daß für $\varrho_0 \gg 1$ sowohl $M^2(H_\varphi)$ wie $M^2(E_\beta)$ mit der schon bekannten Funktion S^2 zusammenfallen muß. Die Annahme $\varrho_0 \gg 1$ nämlich impliziert in wirklichen Fällen immer $r^* \gg 10$ und dabei hat die Verschärfung, die auf das Mitnehmen von $1/2\pi r^*$ neben 1 beruhte, ihren Sinn verloren. Überdies kann man leicht den ganzen Verlauf von M^2 exakt berechnen, wenn b den maximalen Wert $b = \frac{\pi}{2}$ hat und es ist gerade bei größeren b -Werten, daß $\varrho_0 > 1$ auftritt.

Durch Berücksichtigung obiger Bemerkungen kann der Wert von $M^2(H_\varphi)$ und $M^2(E_b)$ für $\varrho_0 \sim 2$ oder 3 also leicht durch Extrapolation gefunden werden. Am interessantesten sind aber die Werte von M^2 bei $\varrho_0 < 1$, da hier die Abweichung von S^2 am größten ist.

§ 3. Formeln für $0 < \varrho_0 < \infty$ bei $b = \frac{\pi}{2}$ und $b = 0$

Daß wir für $b = \frac{\pi}{2}$ den M^2 -Verlauf für beliebige ϱ_0 -Werte leicht *exakt* berechnen können, verdanken wir einer Bemerkung von Norton (a. a. O.):

Das Sommerfeldsche Integral kann für $b = \frac{\pi}{2}$ in Fresnel-integrale

$$C(x) = \int_0^{\sqrt{\frac{2x}{\pi}}} \cos\left(\frac{\pi}{2}s^2\right) ds,$$

$$S(x) = \int_0^{\sqrt{\frac{2x}{\pi}}} \sin\left(\frac{\pi}{2}s^2\right) ds$$

ausgedrückt werden.

Es ergibt sich nämlich für $b = \frac{\pi}{2}$:

$$\Re_s = 1 - \sqrt{\pi \varrho_0} \cos\left(\varrho_0 + \frac{\pi}{4}\right) [1 - c(\varrho_0) - s(\varrho_0)]$$

$$+ \sqrt{\pi \varrho_0} \sin\left(\varrho_0 + \frac{\pi}{4}\right) [s(\varrho_0) - c(\varrho_0)],$$

$$\Im_s = \sqrt{\pi \varrho_0} \cos\left(\varrho_0 + \frac{\pi}{4}\right) [s(\varrho_0) - c(\varrho_0)]$$

$$+ \sqrt{\pi \varrho_0} \sin\left(\varrho_0 + \frac{\pi}{4}\right) [1 - c(\varrho_0) - s(\varrho_0)],$$

welche man in Abb. 1 abgebildet findet und woraus sowohl S wie Φ für $b = \frac{\pi}{2}$ sofort folgen.

Die in (4) benötigten Differentialquotienten $\partial \Re_s / \partial \varrho_0$ und $\partial \Im_s / \partial \varrho_0$ können leicht aus Abb. 1 bestimmt werden und so findet man für $M^2(H_\varphi)$ und $M^2(E_b)$ die in den verschiedenen Abbildungen mit $b = 90^\circ$ angegebenen Kurven.

Der andere Extremwert, $b = 0$ ist trivial.

Dieser tritt auf bei $\sigma = \infty$ und wir wissen, daß bei unendlich gut leitender Erde

$$\sigma = \infty \\ M^2(H_\varphi) = M^2(E_b) = 1$$

sein muß.

Tatsächlich führt $b = 0$ in (1) zu $\varrho_0 = 0$, d. h. nach (5) und (6) zu $\Re_s = 1$, $\Im_s = 0$, also $S = 1$, $\Phi = 0$, so daß α und β und damit

die ganze Korrektur verschwindet und der Sommerfeldsche Wert $S = 1$ übrig bleibt.

Die von uns angebrachte Verschärfung läßt das Feld in Abständen von der Ordnung einer Wellenlänge ($1 < \frac{r}{\lambda} < 4$) berechnen. Für größere Abstände gilt bald die ursprüngliche Sommerfeldsche Formel.

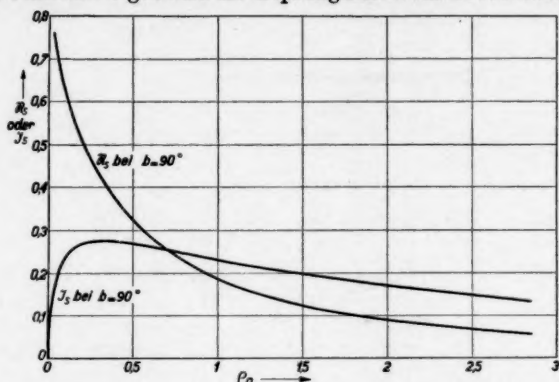


Abb. 1. Exakte Werte von S_s und J_s in der Sommerfeldformel von 1926, berechnet nach K. A. Norton für den Fall nichtleitender Erde

Das von uns eröffnete Gebiet haben wir also von der Seite der größeren Abstände, d. h. mit der richtigen Sommerfeldschen Lösung als erste Näherung, erreicht und nicht z. B. von der Seite der kleineren Abstände ($r \ll \lambda$)¹⁾.

Schon öfters haben wir betont, daß bei der Ableitung der verschärften Formel Terme mit $\frac{1}{2\pi r^2}$ neben 1 mitgenommen, Terme mit $\frac{1}{(2\pi r^2)^2}$ gegen 1 jedoch vernachlässigt wurden. Den dabei begangenen Fehler können wir abschätzen, wenn wir den Fall $\sigma = \infty$, d. h. den Fall einer unendlich gut leitenden Erde betrachten.

Wir haben dann exakt:

$$\Pi = \frac{e^{j k_1 r}}{r},$$

woraus H_φ und E_z nach der Vorschrift:

$$H_\varphi = j k_1 \frac{\partial \Pi}{\partial r},$$

$$E_z = - \frac{\partial^2 \Pi}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial \Pi}{\partial r}$$

1) Anmerk. b. d. Korr.: Vgl. auch eine soeben erschienene Arbeit von C. R. Burrows, der sich auf eine Formel von Wise stützt (Bell. Syst. Techn. J. 16. S. 45. 1937) speziell für die elektrische Komponente.

exakt zu berechnen sind:

$$H_{\varphi} = k_1^2 \frac{e^{j k_1 r}}{r} \left(-1 - \frac{j}{k_1 r} \right),$$

$$E_b = k_1^2 \frac{e^{j k_1 r}}{r} \left(1 + \frac{j}{k_1 r} - \frac{1}{k_1^2 r^2} \right),$$

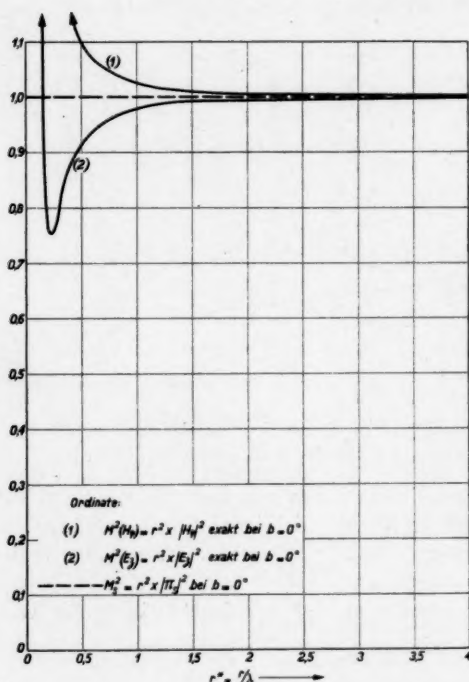


Abb. 2.

Für den Fall unendlich gutleitender Erde gibt (1) bzw. (2) den exakten Verlauf des Produkts vom Abstandsquadrat und Amplitudenquadrat der horizontalen magnetischen bzw. der vertikalen elektrischen Kraft, also $M^2(H_{\varphi})$ bzw. $M^2(E_b)$ als Funktion von r/λ . Punktiert ist die Extrapolation der Sommerfeldformel von 1926 die hier mit der verschärften Formel zusammenfällt

so daß wir bei der eingeführten Normierung hierbei

$$\text{für } \sigma = \infty$$

$$M^2(H_{\varphi}) = 1 + \frac{1}{(2\pi r^*)^2},$$

$$M^2(E_b) = 1 - \frac{1}{(2\pi r^*)^2} + \frac{1}{(2\pi r^*)^4}$$

exakt berechnet haben.

Unsere Näherung dagegen, wobei immer $\frac{1}{(2\pi r^*)^2}$ gegen 1 vernachlässigt wurde, würde hier bei $\sigma = \infty$ einfach gegeben haben:

$$M^2(H_{\varphi}) = M^2(E_b) = 1.$$

Wir haben nun in Abb. 2 die exakten Werte von $M^2(H_\varphi)$ und $M^2(E_\delta)$ bei $\sigma = \infty$ als Funktion von r^* aufgetragen. Für $r^* \rightarrow 0$ hat man z. B.

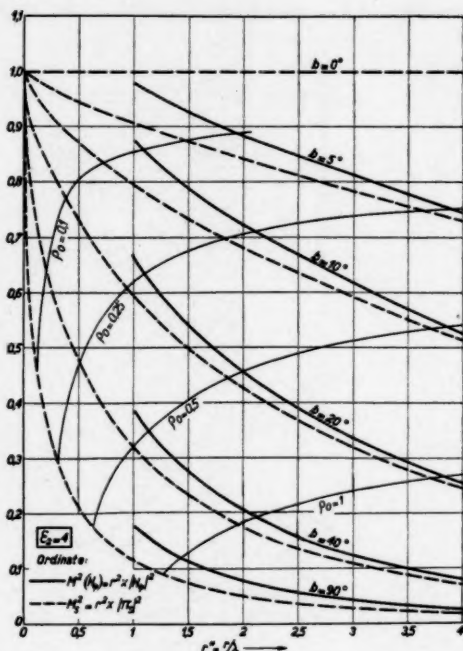
$$M^2(H_\varphi) \rightarrow \infty, \quad M^2(E_\delta) \rightarrow \infty,$$

Abb. 3.

Vollausgezeichnet: Verlauf von

$$M^2(H_\varphi) = r^2 |H_\varphi|^2$$

nach der verschärften Formel für $\epsilon_2 = 4$ und verschiedenen Leitvermögen der Erde, alles als Funktion von r/λ . Punktirt: Extrapolation der Sommerfeldformel von 1926. Die voll ausgezeichneten Hilfskurven geben eine Idee von der Größe des absoluten Wertes ρ_0 der Sommerfeldschen numerischen Distanz



woraus schon ersichtlich, daß das Gebiet $r \sim \lambda$ nicht von der Seite kleinerer Abstände zu erreichen war.

Die Abweichung der exakten Werte von $M^2(H_\varphi)$ und $M^2(E_\delta)$ von der Einheit gibt die Größenordnung der Fehler an, die durch Vernachlässigung von $\frac{1}{(2\pi r^*)^2}$ gegen 1 gemacht werden.

Aus Abb. 2 sehen wir also, daß, wenn wir

$$r > \lambda, \quad \text{d. h. } r^* > 1$$

halten, der Fehler unterhalb 1% bleibt, was für die Praxis sicher genügt. Aus diesem Grund wählten wir in den Abb. 2—8 als kleinsten Wert für die Abszisse: $r^* = 1$.

Wir bemerken noch, daß Hertz schon auf das verschiedene Verhalten von H_φ und E_δ bei einem frei ausstrahlenden Dipol hingewiesen hat¹⁾.

§ 4. Numerische Beispiele

Die oben abgeleiteten Formeln werden wir in einigen Fällen aus der Praxis zur Berechnung von $M^2(H_\varphi)$ und $M^2(E_\delta)$ anwenden.

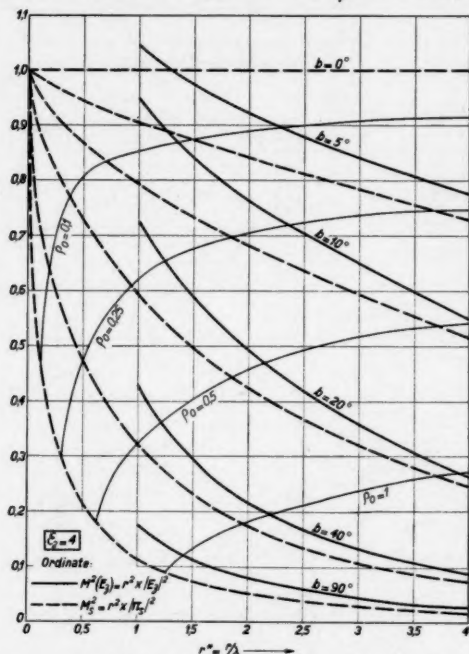


Abb. 4. Vollausgezichnet: Verlauf von $M^2(E_\delta) = r^2 |E_\delta|^2$ nach der verschärften Formel für $\epsilon_2 = 4$. Punktiert: Extrapolation der Sommerfeldformel von 1926

Wir wählen dabei $\epsilon_2 = 4, 9$ und 81 , um einigermaßen den Effekt unserer Verschärfung zu übersehen, wenn es sich um trockenen Grund, nassen Grund bzw. Seewasser als Erdboden handelt. Meistens nimmt man bzw. $\epsilon_2 = 4, 10, 80$, aber diese Größen fluktuieren genug, um uns die für die Rechnung leichtere Wahl $4, 9, 81$ zu erlauben.

Die punktierten Linien in den Abb. 3—8 geben die Werte an, die sich bei Extrapolation der 1926 verbesserten Sommerfeldschen Theorie nach $r^* \rightarrow 0$ ergeben würden. Sie können sofort aus der erwähnten Arbeit von Norton entnommen werden. Die stark voll-

1) H. Hertz, Gesammelte Werke II, S. 153.

ausgezeichneten Kurven geben die aus den verschärften Formeln folgenden Werte an und werden nach oben nur für $r^* > 1$ gezeichnet. Eine Schar von schwach vollausgezeichneten Kurven gibt eine Idee über die Größe von ρ_0 in den verschiedenen Punkten der Abbildung. Es ist gerade diese Größe, welche < 1 sein sollte, damit die Formeln (8) bis (11) vorliegender Arbeit angewandt werden dürfen.

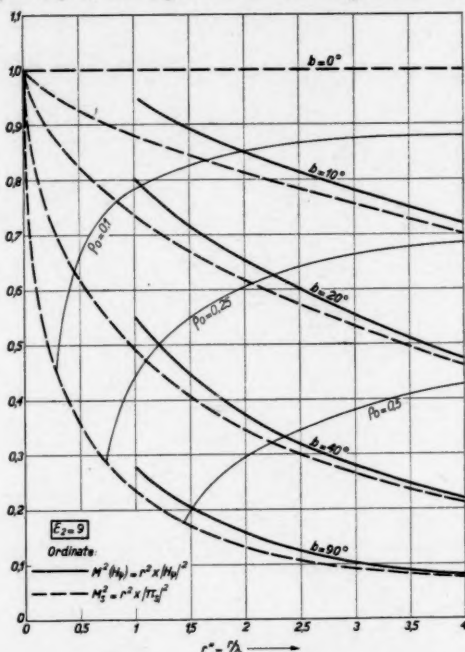


Abb. 5. Dasselbe wie in Abb. 3, also $M^2(H_\varphi) = r^2 |H_\varphi|^2$, nun aber für $\epsilon_2 = 9$ als Dielektrizitätskonstante der Erde

Diese Hilfskurven sind basiert auf der Formel (1) für ρ_0 , so daß man in:

$$r^* = \frac{\epsilon_2 \rho_0}{\pi \sin b}$$

bei konstant gehaltenem ρ_0 -Wert nur b einige Werte wie $b = 10^\circ, 20^\circ \dots 90^\circ$ zu geben hat, um die Abszisse der Schnittpunkte mit den Sommerfeldschen Kurven zu finden, woraus sich der Verlauf der Hilfskurven bald angeben läßt.

Meistens wird in graphischen Darstellungen der Sommerfeldschen Funktion nicht $S^2 = r^2 |II|^2$, sondern $S = r |II|$ abgebildet. Wir wählten hier M^2 und S^2 statt M und S , um deutlicher den

Unterschied zeigen zu können, sowie die relative Änderung dieses Unterschiedes, wenn man bei konstantem Abstand vom Sender eine andere Bodenart annimmt.

Wir wiederholen, wie in der vorigen Arbeit, daß obige Abbildungen nur anwendbar sind, wenn die Antenne als ein Dipol aufgefaßt werden kann. Diese Annahme lag bekanntlich auch der

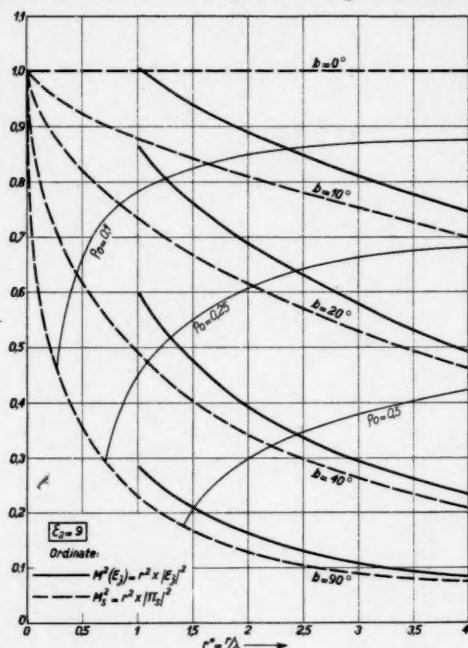


Abb. 6. Dasselbe wie in Abb. 4, also $M^2(E_0) = r^2 \cdot |E_0|^2$ jetzt aber für $\epsilon_2 = 9$

Sommerfeldschen Theorie zugrunde. Die Abbildungen zeigen, bis zu welchem kleinsten Abstand die verbesserte Sommerfeldsche Theorie noch angewandt werden darf und wie man sie im Falle kleinerer Abstände zu verschärfen hat.

Deutlichkeitshalber wiederholen wir noch einmal an dieser Stelle, was wir unter *Verbesserung* und *Verschärfung* verstanden haben.

Verbessert wurde die ursprüngliche Sommerfeldsche Formel¹⁾:

$$\Pi(r) = \frac{e^{j k_1 r}}{r} \left[1 - j \sqrt{\pi \rho} e^{-\rho} - 2 \sqrt{\rho} e^{-\rho} \int_0^{\sqrt{\rho}} e^{w^2} dw \right]$$

1) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 28. S. 665. 1909.

als sie von Sommerfeld 1926 ersetzt wurde, durch¹⁾:

$$\Pi(r) = \frac{e^{jk_1 r}}{r} \left[1 + j\sqrt{\pi\rho} e^{-\rho} - 2\sqrt{\rho} e^{-\rho} \int_0^{\sqrt{\rho}} e^{w^2} dw \right].$$

Die Notwendigkeit dieser Änderung ergab sich aber nicht so deutlich aus seiner Arbeit wie aus einer früheren Arbeit von Weyl

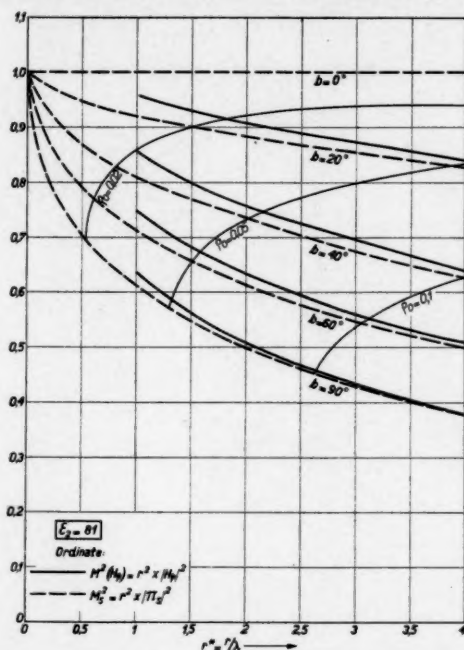


Abb. 7. $M^2(H_0)$ wie in den Abb. 3 und 5, jetzt aber für $s_2 = 81$

und wie aus einer viel späteren Arbeit von van der Pol und Niessen, die die korrigierte Sommerfeldsche Formel als erste Näherung aus ihrer exakten Formel für die Π -Funktion ableiteten. Alle Fragen über Vorzeichen wurden dabei streng und eindeutig erledigt. Unsere exakte Π -Formel konnte in zweiter Näherung die verbesserte Sommerfeldsche Formel *verschärfen* und dabei das Gültigkeitsgebiet nach der Seite kleinerer Abstände ausbreiten, wie sich in der vorigen und in der vorliegenden Arbeit gezeigt hat. Nur mußten dabei die Nahewirkungsterme in erster Näherung berücksichtigt werden.

1) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 81. S. 1135. 1926.

Sowohl Weyl wie van der Pol und Niessen kamen zu der korrigierten Formel entlang Wegen, die dem von Sommerfeld eingeschlagenen nicht parallel zu bringen sind, so daß noch nicht deutlich war, was in der ursprünglichen Sommerfeldschen Ableitung zu verbessern wäre. Dieses wird aber in einer folgenden Mitteilung gezeigt werden.

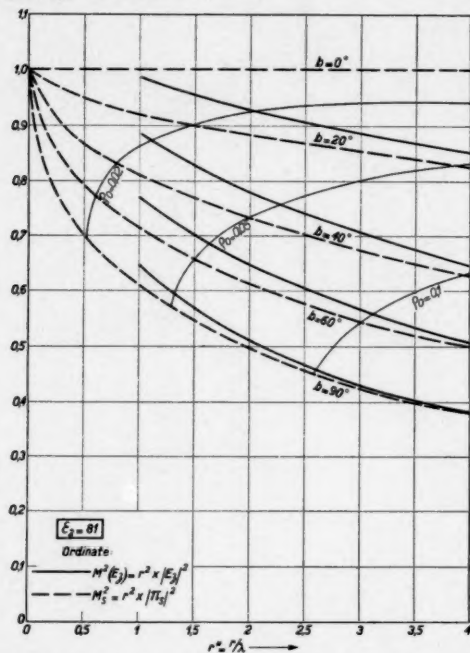


Abb. 8. $M^2(E_3)$ wie in den Abb. 4 und 6, jetzt aber für $\epsilon_2 = 81$

Die lineare Ausdehnung des Senders, die eventuell seine Beschreibung durch einen strahlenden Dipol verhindert, kann natürlich durch obige Rechnungen nicht erfaßt werden. In diesem Falle sollte die Antenne als eine Superposition von mehreren miteinander interferierenden Dipolen aufgefaßt werden.

Der Interferenzeffekt kann dann größer, aber auch von derselben Ordnung wie der berechnete Effekt sein, letzteres speziell für $\lambda/2$ - und $\lambda/4$ -Antennen bei kleinen Entfernungen vom Sender.

Eindhoven, den 10. März 1937.

(Eingegangen 21. April 1937)

**Zur Entscheidung
zwischen den beiden Sommerfeldschen Formeln
für die Fortpflanzung von drahtlosen Wellen**

Von K. F. Niessen

(Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken
Eindhoven-Holland)

(Mit 6 Abbildungen)

Zusammenfassung

Gezeigt wird, daß von den von Sommerfeld im Jahre 1909 und im Jahre 1926 angegebenen Formeln für die Hertzsche H -Funktion für die Strahlung eines vertikalen Dipolenders auf ebener Erde die letztere die richtige ist, was übrigens schon viel früher aus Arbeiten von Weyl, van der Pol und Niessen hervorgegangen war, ohne daß bis jetzt gezeigt worden war, wo der Fehler in Sommerfelds erster Rechnung gesteckt hat. Dieser wird in vorliegender Arbeit ans Licht gebracht und verbessert, wonach die zweite (richtige) Sommerfeldsche Formel abgeleitet wird.

§ 1. Einleitung

Bekanntlich hat Sommerfeld¹⁾ im Jahre 1909 das Problem eines vertikalen Dipolenders auf ebener Erde betrachtet, und für die Hertzsche Vektorfunktion damals in einem Spezialfall abgeleitet:

$$(1) \quad \Pi(r) = \frac{e^{jk_1 r}}{r} \left[1 - 2\sqrt{\varrho} e^{-e} \int_0^{\sqrt{e}} e^{v^2} dv - j\sqrt{\pi\varrho} e^{-e} \right],$$

wo r den Abstand zwischen dem auf der Erdoberfläche liegenden Aufpunkt und dem Sender und ϱ die sogenannte numerische Distanz bedeutet.

Weiter ist $j = \sqrt{-1}$ und wenn λ die Wellenlänge ist:

$$k_1 = \frac{2\pi}{\lambda}.$$

1) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 28. S. 665. 1909.
Annalen der Physik. 5. Folge. 29.

Diese Formel wurde damals angegeben speziell für den Fall eines Erdbodens mit einer solchen Dielektrizitätskonstante ϵ_2 und einem solchen Leitvermögen σ_2 , daß bei der gewählten Wellenlänge der Quotient von Leitungs- und Verschiebungsstrom groß wird gegen Eins.

Im Jahre 1926 untersuchte Sommerfeld¹⁾ die Hertzsche Funktion $\Pi(r, z)$ für Punkte, deren Höhe z oberhalb der Erdoberfläche gegen den horizontal gemessenen Abstand r klein war, und gab nunmehr für $\Pi(r, 0)$ an:

$$(2) \quad \Pi(r) = \frac{e^{jk_1 r}}{r} \left[1 - 2\sqrt{\rho} e^{-\varepsilon} \int_0^{\sqrt{\rho}} e^{v^2} dv + j\sqrt{\pi\rho} e^{-\varepsilon} \right],$$

welche Formel sich im Vorzeichen des dritten Termes von der ersten unterscheidet.

Aus der stark komprimierten Ableitung ging aber nicht hervor, weshalb dieser Zeichenwechsel stattgefunden hat.

Zwar war die mathematische Formulierung des Problems in der zweiten Ableitung eine andere wie die in der ersten, aber das konnte nicht den Zeichenwechsel verursacht haben. Im Jahre 1919 hatte Weyl²⁾ die Vektorfunktion eines oberhalb der Oberfläche befindlichen Senders auf ganz andere Weise wie Sommerfeld berechnet. Jedoch konnte Sommerfeld in seiner zweiten Abhandlung zeigen, daß seine neue Formel mit der von Weyl in Übereinstimmung war.

van der Pol und Niessen³⁾ leiteten im Jahre 1930 für die Hertzsche Funktion im Sommerfeldschen Problem mittels operatorischer Rechnungen eine strenge Formel von ganz neuer Gestalt ab, die als erste Näherung (d. h. wenn Leitungsstrom groß war in bezug auf Verschiebungsstrom) sofort auf die Sommerfeldsche Formel in ihrer zweiten Form führte.

Die soeben erwähnte strenge Π -Formel wurde nachher noch von van der Pol⁴⁾ mittels einer einfachen Transformation erreicht und von Niessen⁵⁾ noch durch Verbesserung einer Arbeit von Murray, der ursprünglich durch Fehlschluß zu einem unserer neuen Formel widersprechenden Ergebnis gekommen war.

1) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **81**. S. 1135. 1926.

2) H. Weyl, Ann. d. Phys. **60**. S. 481. 1919.

3) Balh. v. d. Pol u. K. F. Niessen, Ann. d. Phys. [5] **6**. S. 273. 1930.

4) Balh. v. d. Pol, Ztschr. f. Hochfr.-Techn. **37**. S. 152. 1931.

5) K. F. Niessen, Ann. d. Phys. [5] **16**. S. 810. 1933.

Schließlich wurde sowohl die im ersten wie die im zweiten Grad von Weyl erhaltene Näherung der Π -Funktion, wobei Aufpunkte in sehr großen resp. weniger großen Entfernungen von einem sich oberhalb der Erdoberfläche befindlichen Sender betrachtet wurden, auch vom Verf.¹⁾ erreicht, und zwar durch Benutzung unserer strengen Π -Formel als Hilfsmittel.

Nach allen diesen Erfahrungen waren wir dann auch davon überzeugt, daß nur die zweite Form der Sommerfeldschen Formel die richtige war und nur diese haben wir immer in unseren weiteren Arbeiten benutzt²⁾.

In jüngster Zeit ist die Richtigkeit der zweiten Sommerfeldschen Formel auch experimentell bestätigt worden³⁾.

Es blieb aber noch die Frage, wo in Sommerfelds Rechnung die gefährliche Stelle ist, von wo man in unrichtiger Weise zur ersten und in richtiger Weise zur zweiten Formel kommen kann.

Dies zu zeigen, ist der Zweck vorliegender Arbeit.

§ 2. Aufdeckung der kritischen Stelle

Wir übernehmen Sommerfelds zweite mathematische Formulierung des Problems: Sind Π_1 und Π_2 die Hertzschen Funktionen in Luft und Erde, so sind die Grenzbedingungen an der Erdoberfläche ($z = 0$):

$$k_1^2 \Pi_1 = k_2^2 \Pi_2, \quad \frac{\partial \Pi_1}{\partial z} = \frac{\partial \Pi_2}{\partial z},$$

$$\Pi_1 \rightarrow \frac{e^{j k_1 R}}{R} \quad \text{für} \quad R = \sqrt{r^2 + z^2} \rightarrow 0.$$

Dabei war (wenn ω Winkelfrequenz und c Lichtgeschwindigkeit ist):

$$k_2^2 = \frac{\epsilon_2 \omega^2 + j \omega \sigma_2}{c^2}.$$

1) K. F. Niessen, Ann. d. Phys. [5] 18. S. 893. 1933.

2) Alle Fragen über Vorzeichen konnten in der operatorischen Arbeit in funktionentheoretischer Weise erledigt werden, sowie auch in der erwähnten Verbesserung der Murrayschen Arbeit.

3) C. R. Burrows, Proc. I. Rad. Eng. 25. S. 219. 1937.

4) Am besten wählt man (im Gegensatz zur Definition $k_1 = \frac{2\pi}{\lambda}$ in der Einleitung) k_1^2 auch komplex, was nur eine etwas leitende Luft impliziert.

Bekanntlich bekam Sommerfeld daraus exakt:

$$(3) \quad H_1(r, z) = k_2^2 \int_0^\infty \frac{J_0(\lambda r) e^{-V\lambda^2 - k_1^2 z} \lambda d\lambda}{k_1^2 \sqrt{\lambda^2 - k_2^2} + k_2^2 \sqrt{\lambda^2 - k_1^2}},$$

wo $\sqrt{\lambda^2 - k_1^2}$ und $\sqrt{\lambda^2 - k_2^2}$ mit positiv reellem Teil zu nehmen sind, und zeigte ausführlich in seiner ersten Abhandlung wie das Integral im allgemeinen in drei andere zerlegt werden kann, die in einer komplexen λ -Ebene auszuführen sind (vgl. Abb. 1) und wobei im Integrand statt des Faktors $J_0(\lambda r)$ die Größe $\frac{1}{2}H_0^{(1)}(\lambda r)$ vorkommt.

Das eine Integral geht in positiver Richtung um den Pol P herum, welcher aus dem Verschwinden des Nenners in (3) bestimmt

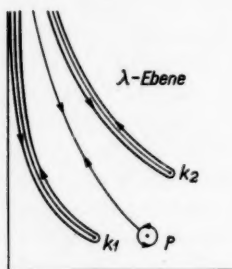


Abb. 1

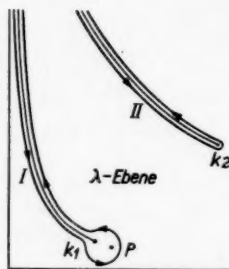


Abb. 2

wird und bei den bestehenden Verhältnissen von Boden- und Luftkonstanten im ersten Quadranten liegt:

$$(4) \quad \lambda_P = s = \frac{k_1 k_2}{\sqrt{k_1^2 + k_2^2}}.$$

Die zwei anderen Teile sind Schleifenintegrale um die Verzweigungsschnitte der Wurzeln $\sqrt{\lambda^2 - k_1^2}$ und $\sqrt{\lambda^2 - k_2^2}$. Diese Zerlegung war aber nicht mehr möglich für den Fall:

$$|k_2^2| \gg k_1^2,$$

d. h. wenn Leitungsströme groß sind in bezug auf Verschiebungsströme, denn dann wird nach (4):

$$\lambda_P \rightarrow k_1$$

und fällt der Pol mit dem Endpunkt des ersten Verzweigungsschnittes zusammen.

Das Integral für $\Pi_1(r, \beta)$ kann dann nur in zwei Schleifenintegrale zerlegt werden (vgl. Abb. 2). Die erste Schleife (I) umfaßt sowohl den Pol wie den ersten Verzweigungsschnitt und die zweite (II) umfaßt den Schnitt von $\sqrt{\lambda^2 - k_2^2}$. Der Beitrag der zweiten Schleife zu Π_1 ist sofort vernachlässigbar, wie auch im allgemeineren Fall. Übrig bleibt also:

$$(5) \quad \Pi_1 = \frac{1}{2} \int_I \frac{k_2^2}{k_1^2 \sqrt{\lambda^2 - k_2^2} + k_2^2 \sqrt{\lambda^2 - k_1^2}} H_0^{(1)}(\lambda r) e^{-\sqrt{\lambda^2 - k_1^2} \lambda} d\lambda.$$

Von jetzt an müssen wir mehr in Einzelheiten treten, denn die Transformationen in der komplexen Ebene sind mit Vorsicht auszuführen.

Die Einführung des Verzweigungsschnittes von $\sqrt{\lambda^2 - k_1^2}$ ist nützlich zur Erfüllung der Forderung, daß $\sqrt{\lambda^2 - k_1^2}$ immer einen positiven Realteil haben sollte. Der Schnitt wird nämlich bestimmt als geometrischer Ort solcher Punkte, wofür der Realteil von $\sqrt{\lambda^2 - k_1^2}$ verschwindet, so daß ein Überschreiten dieses Schnittes verboten ist, weil der Realteil von $\sqrt{\lambda^2 - k_1^2}$ sicher an einer von beiden Seiten negativ ist. Der Schnitt wird also gefunden aus der Bedingung, daß $\sqrt{\lambda^2 - k_1^2}$ dort rein imaginär ist, d. h. wenn

$$\lambda = x + jy, \quad k_1 = a + jb,$$

aus der Bedingung:

$$(6) \quad x^2 - y^2 + 2jxy - (a^2 - b^2 + 2jab) = -\tau^2, \quad (0 < \tau < \infty),$$

die nur erfüllt sein kann, wenn

$$xy = ab,$$

so daß der Schnitt aus einem Teil eines orthogonalen Hyperbels besteht.

Ein Punkt x, y des Schnittes wird mit dem laufenden Parameter τ angegeben, der nach (6) folgendermaßen mit x und y zusammenhängt:

$$x^2 - y^2 - a^2 + b^2 = -\tau^2.$$

Verlassen wir für einen Augenblick diesen Schnitt und betrachten wir einen ganz anderen: den von \sqrt{z} ($z = x + iy$), wobei der Realteil von \sqrt{z} immer positiv zu nehmen sei.

Für den betreffenden Schnitt muß also \sqrt{z} rein imaginär sein, also z negativ reell (vgl. Abb. 3).

Nun zieht man in der Funktionentheorie eine Wurzel folgendermaßen: wenn

$$(7) \quad \begin{cases} \text{so ist} & z = r e^{j\varphi}, \\ & \sqrt{z} = \sqrt{r} e^{j\frac{\varphi}{2}}, \end{cases}$$

wobei φ von der reellen positiven Achse aus in den ersten Quadrant oder durch diesen hindurch gemessen wird (Abb. 4).

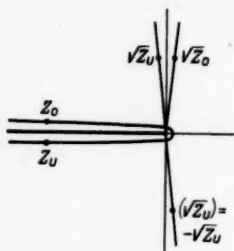


Abb. 3

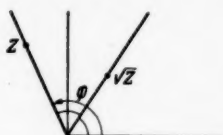


Abb. 4

Für alle Punkte z im ersten und zweiten Quadranten liegt \sqrt{z} also im ersten Quadranten und hat den gewünschten positiven Realteil; für Punkte im dritten und vierten Quadranten dagegen wird \sqrt{z} nach der allgemeinen Vorschrift (7) im zweiten Quadranten liegen und also einen negativen Realteil haben.

Braucht man aus irgendeinem Grunde nur Wurzeln mit positivem Realteil und will man doch z im dritten und vierten Quadranten zulassen, so muß man dort statt \sqrt{z} eigentlich $-\sqrt{z}$ schreiben, wobei die Wurzelziehung, d. h. die Manipulation von z nach \sqrt{z} , durch die allgemeine Vorschrift (7) definiert bleibt. Eine Manipulation mit -1 bedeutet, daß im Koordinatennullpunkt gespiegelt wird.

Für einen Punkt z_u des unteren Ufers braucht man also die im vierten Quadranten liegende Wurzel, für einen Punkt z_0 des oberen Ufers dagegen die im ersten Quadranten liegende Wurzel (Abb. 3).

Unter \sqrt{z} verstehen wir weiterhin immer denjenigen komplexen Wert, der nach der Vorschrift (7) eindeutig bestimmt wird, wobei das Argument φ von z von 0 bis 2π genommen werden kann.

Sprechen wir dann über die Wurzel aus z , die einen positiven Realteil hat, so müssen wir je nach der Lage von z , das eine Mal \sqrt{z} , das andere Mal $-\sqrt{z}$ nehmen. Wir werden diese bestimmte Wurzel von jetzt an mit einem neuen Symbol, z. B.:

$$(\sqrt{z})$$

angeben und haben dann im oberen, bzw. unteren Ufer:

$$(\sqrt{z_0}) = \sqrt{z_0},$$

$$(\sqrt{z_u}) = -\sqrt{z_u}.$$

Kehren wir jetzt wieder zum Verzweigungsschnitt von $\sqrt{\lambda^2 - k_1^2}$ zurück.

Die Frage ist nun: Muß man in einem Punkte L des linken Ufers setzen:

$$(\sqrt{\lambda^2 - k_1^2}) = +\sqrt{\lambda^2 - k_1^2}$$

oder vielleicht

$$(\sqrt{\lambda^2 - k_1^2}) = -\sqrt{\lambda^2 - k_1^2}.$$

Quadriert man die λ -Werte des Schnittes, so bekommt man:

$$\lambda^2 = k_1^2 - \tau^2, \quad (0 < \tau < \infty),$$

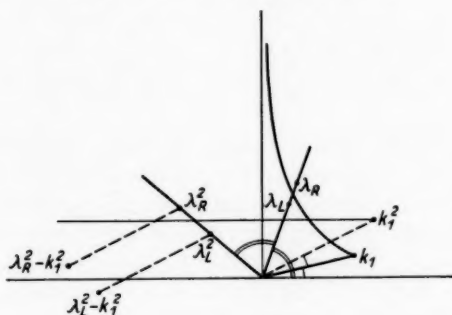


Abb. 5

so daß λ^2 die Gerade in Abb. 5 beschreibt, wenn λ den Schnitt durchläuft.

Quadriert man λ_L für einen Punkt L des linken Ufers, so liegt λ_L^2 unterhalb der soeben erwähnten Gerade und liegt $\lambda_L^2 - k_1^2$ im dritten Quadranten und deshalb muß man nehmen

$$(8) \quad (\sqrt{\lambda_L^2 - k_1^2}) = -\sqrt{\lambda_L^2 - k_1^2} = -\sqrt{-\tau^2} = -j\tau \quad (0 < \tau < \infty).$$

Quadriert man λ_R für einen Punkt R des rechten Ufers, so liegt λ_R^2 oberhalb der erwähnten Gerade und $\lambda_R^2 - k_1^2$ also im zweiten Quadranten, mithin muß man nehmen:

$$(9) \quad (\sqrt{\lambda_R^2 - k_1^2}) = \sqrt{\lambda_R^2 - k_1^2} = \sqrt{-\tau^2} = j\tau \quad (0 < \tau < \infty).$$

Könnte die Schleife I überall unendlich nahe an dem Verzweigungsschnitt entlang laufen, so würde man beim Durchlaufen der Schleife in der gezeichneten Richtung auf dem linken Ufer mit $\tau = \infty$ anfangen und entlang dieses Ufers τ bis 0 abnehmen lassen, um dann am rechten Ufer entlang zurückzukehren, wobei τ von 0 wiederum zu ∞ ansteigen würde. Nur sollten dabei die verschiedenen Vorschriften (8) und (9) in acht genommen werden.

Aber in der Gegend von $\lambda = k_1$ muß die Schleife den Schnitt verlassen um auch den Pol P zu umfassen. Man denke sich dort einen kleinen Kreis gezeichnet und die Schleife übrigens dem Schnitt unendlich dicht benachbart.

Das benötigte Integral ist nach (5):

$$(10) \quad \Pi = \frac{1}{2} \int_I \frac{1}{(\sqrt{\lambda^2 - k_1^2})} \left[1 + \frac{k_1^2 (\sqrt{\lambda^2 - k_2^2})}{k_2^2 (\sqrt{\lambda^2 - k_1^2})} \right]^{-1} H_0^{(1)}(\lambda r) e^{-(\sqrt{\lambda^2 - k_2^2}) s} \lambda d\lambda.$$

Wegen $|k_2^2| \gg k_1^2$ wird

$$(11) \quad \left| \frac{k_1^2 (\sqrt{\lambda^2 - k_2^2})}{k_2^2 (\sqrt{\lambda^2 - k_1^2})} \right| \ll 1$$

für alle Punkte der Schleife, denn nur wenn der Kreis durch den Pol P hindurch ging, würde dort, d. h. für $\lambda = s$ der Quotient in (10) gleich -1 , also das linke Glied in (11) gleich 1 werden¹⁾.

Deshalb entwickelt Sommerfeld den Integrand nach steigenden Potenzen des Quotienten $\frac{k_1^2 (\sqrt{\lambda^2 - k_2^2})}{k_2^2 (\sqrt{\lambda^2 - k_1^2})}$.

Jetzt kommt aber die gefährliche Stelle.

Die Größe $(\sqrt{\lambda^2 - k_2^2})$ die nur in Zählern vorkommt, wird überall ersetzt durch $\sqrt{k_1^2 - k_2^2}$, weil die Hauptbeiträge zu den Termen immer von der Umgebung $\lambda = k_1$ herrühren (die Nenner enthalten immer eine Potenz von $(\sqrt{\lambda^2 - k_1^2})$). Die Gefahr liegt nun nicht in der Unterstreichung des Einflusses der Gegend $\lambda = k_1$, aber im Umstand, daß ohne weiteres

$$(12) \quad (\sqrt{k_1^2 - k_2^2}) = \sqrt{k_1^2 - k_2^2}$$

gesetzt wird.

1) $\lambda = s$ war ja Wurzel der Gleichung:

$$k_1^2 (\sqrt{s^2 - k_2^2}) + k_2^2 (\sqrt{s^2 - k_1^2}) = 0,$$

die in der neuen Bezeichnung das Verschwinden des Nenners in (5) ausdrückt.

Wir werden zeigen, daß

$$(13) \quad (\sqrt{k_1^2 - k_2^2}) = -\sqrt{k_1^2 - k_2^2}.$$

Das ist selbst schon sofort einzusehen, denn bei $\lambda = k_1$ befindet man sich in einem Punkte, der mit dem linken Ufer des zweiten Verzweigungsschnittes (II) verbunden werden kann, ohne die Hyperbel, worauf der zweite Schnitt liegt, zu überschreiten. Nun sahen wir schon früher, daß auf dem linken Ufer des ersten Schnittes

$$(\sqrt{\lambda_L^2 - k_1^2}) = -\sqrt{\lambda_L^2 - k_1^2}$$

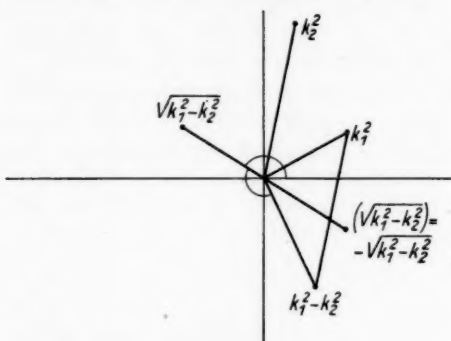


Abb. 6

zu setzen war, so daß man in einem Punkte L' des linken Ufers des zweiten Schnittes auch

$$(\sqrt{\lambda_{L'}^2 - k_2^2}) = -\sqrt{\lambda_{L'}^2 - k_2^2}$$

zu setzen haben wird, was dann notwendigerweise auch auf

$$(\sqrt{k_1^2 - k_2^2}) = -\sqrt{k_1^2 - k_2^2}$$

führen wird.

Übrigens läßt sich das auch leicht aus Abb. 6 bestätigen, worin $\sqrt{k_1^2 - k_2^2}$ offenbar einen negativen Realteil hat, weil $k_1^2 - k_2^2$ im dritten oder vierten Quadranten liegt, wenn $|k_2^2| \geq k_1^2$ und k_1^2 fast reell ist.

§ 3. Ableitung der zweiten (richtigen) Sommerfeldschen Formel

In seiner ersten Abhandlung hat Sommerfeld die unrichtige Gl. (12) angewandt, in seiner zweiten Abhandlung zweifellos die richtige Gl. (13) benutzt, weil er sonst nicht die richtige Antwort bekommen hätte, wie wir zeigen werden.

Wie gesagt wurde die zweite Ableitung sehr komprimiert angedeutet.

Wenden wir zuerst die richtige Gl. (13) an, so führt die erwähnte Entwicklung von (10) zu:

$$(14) \quad \Pi_1(r, \delta) = \sum_{n=0}^{n=\infty} \left\{ + \frac{k_1^2}{k_2^2} \sqrt{k_1^2 - k_2^2} \right\}^n X_n$$

mit

$$X_n = \frac{1}{2} \int_I \frac{1}{\{(\sqrt{\lambda^2 - k_1^2})\}^{n+1}} H_0^{(1)}(\lambda r) e^{-(\sqrt{\lambda^2 - k_1^2}) \delta} \lambda d\lambda.$$

Sommerfeld hat gezeigt (erste Abh. S. 714), daß

$$X_n = (-1)^n \int_{\zeta=0}^{\zeta=-\infty} \frac{\zeta^{n-1}}{(n-1)!} \frac{e^{j k_1 \sqrt{r^2 + (\delta - \zeta)^2}}}{\sqrt{r^2 + (\delta - \zeta)^2}} d\zeta$$

und noch, daß zwischen diesen Funktionen eine Art Rekursionsformel (a. a. O. S. 716) besteht:

$$(n+1)X_{n+2} + \delta X_{n+1} = \frac{1}{k_1^2} \left[r \frac{\partial}{\partial r} + \delta \frac{\partial}{\partial \delta} - (n-1) \right] X_n,$$

die speziell für Aufpunkte in der Erdoberfläche ($\delta = 0$) die einfache Form annimmt:

$$(n+1)X_{n+2}^0 = \frac{1}{k_1^2} \left[r \frac{\partial}{\partial r} - (n-1) \right] X_n^0.$$

Hiernach lassen sich die Funktionen X_{2n}^0 nacheinander aus

$$X_0^0 = \frac{1}{2} \int_I \frac{1}{(\sqrt{\lambda^2 - k_1^2})} H_0^{(1)}(\lambda r) \lambda d\lambda = \frac{e^{j k_1 r}}{r}$$

ableiten, wofür sich bei Vernachlässigung von $\frac{1}{k_1 r}$ in bezug auf 1 ergibt:

$$(15) \quad X_{2n}^0 = \frac{1}{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)} \left(\frac{j r}{k_1} \right)^n \frac{e^{j k_1 r}}{r}.$$

In ähnlicher Weise folgen X_{2n+1}^0 aus

$$X_1^0 = \frac{1}{2} \int_I \frac{1}{\lambda^2 - k_1^2} H_0^{(1)}(\lambda r) \lambda d\lambda = \frac{\pi j}{2} H_0^{(1)}(k_1 r)$$

und erhalten (wiederum bei $k_1 r \gg 1$) die Werte:

$$(16) \quad X_{2n+1}^0 = \frac{H(-\frac{1}{2})}{H(n)} \left(\frac{j r}{2 k_1} \right)^{\frac{2n+1}{2}} \frac{e^{j k_1 r}}{r}.$$

Bei Substitution dieser von Sommerfeld abgeleiteten Werte (15) und (16) in:

$$H_1(r, 0) = \sum_{n=0}^{n=\infty} \left\{ + \frac{k_1^2}{k_2^2} \sqrt{k_1^2 - k_2^2} \right\}^n X_n^0$$

bekommt man

$$(17) \quad H_1(r, 0) = \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{\sqrt{\pi}}{H\left(\frac{n-1}{2}\right)} \left\{ + \frac{k_1^2}{k_2^2} \sqrt{k_1^2 - k_2^2} \sqrt{\frac{j k_1 r}{2}} \right\}^n \frac{e^{j k_1 r}}{r}.$$

Sommerfeld definiert

$$\varrho = \frac{k_1^4}{k_2^4} \frac{k_1^2 - k_2^2}{k_1^2} \frac{k_1 r}{2j},$$

das in der Funktionentheorie leicht eindeutig aus den einzelnen Faktoren aufgebaut wird: Bei Multiplikation werden die Argumente addiert, bei Division das Argument des Teilers in Minderung des Argumentes des Zählers gebracht. (Addierung ist Drehung des Vektors in Abb. 4 in Richtung der Pfeile.) Die in (17) vorkommende Größe $\{\dots\}$ ist also

$$\{\dots\} = + \sqrt{j^2 \varrho} = + j \sqrt{\varrho}.$$

Wir bekommen also, wenn wir die geraden und ungeraden Potenzen gesondert summieren:

$$(18) \quad \left\{ \begin{aligned} H_1(r, 0) &= \frac{e^{j k_1 r}}{r} \left[1 + \frac{\sqrt{\pi}}{H\left(\frac{1}{2}\right)} (+j \sqrt{\varrho})^2 + \frac{\sqrt{\pi}}{H\left(\frac{3}{2}\right)} (+j \sqrt{\varrho})^4 + \dots \right. \\ &\quad \left. + \frac{\sqrt{\pi}}{1} (+j \sqrt{\varrho}) + \frac{\sqrt{\pi}}{H(1)} (+j \sqrt{\varrho})^3 \right. \\ &\quad \left. + \frac{\sqrt{\pi}}{H(2)} (+j \sqrt{\varrho})^5 + \dots \right] \\ &= \frac{e^{j k_1 r}}{r} \left[1 - \frac{2}{1} \varrho + \frac{2 \cdot 2}{1 \cdot 3} \varrho^2 - \frac{2 \cdot 2 \cdot 2}{1 \cdot 3 \cdot 5} \varrho^3 + \dots \right. \\ &\quad \left. + j \sqrt{\pi \varrho} \left(1 - \varrho + \frac{\varrho^2}{2!} - \frac{\varrho^3}{3!} + \dots \right) \right] \\ &= \frac{e^{j k_1 r}}{r} \left[1 - 2 \sqrt{\varrho} e^{-e} \int_0^{\sqrt{\varrho}} e^{\xi^2} d\xi + j \sqrt{\pi \varrho} e^{-e} \right], \end{aligned} \right.$$

wobei die erste Reihe nach dem Verfahren von Sommerfeld (a. a. O. S. 719) summiert ist.

In solcher Weise haben wir also die zweite Sommerfeldsche Formel (2) abgeleitet.

1) Wegen $|k_2^2| \gg k_1^2$ kann auch geschrieben werden: $\varrho = \frac{j k_1^3}{2 k_2^3}$.

Hätten wir aber bei der „gefährlichen Stelle“ die unrichtige Gl. (12) benutzt (wie in Sommerfelds erster Abhandlung), so würden wir statt (17) bekommen haben:

$$\sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{\sqrt{\pi}}{\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)} \left[-\frac{k_1^2}{k_2^2} \sqrt{\frac{k_1^2 - k_2^2}{k_1^2}} \sqrt{\frac{j k_1 r}{2}} \right]^n \frac{e^{j k_1 r}}{r},$$

wo jetzt

$$[\dots] = -j\sqrt{\rho}.$$

Die erste Reihe in (18), die nur aus geraden Potenzen bestand, würde auch jetzt wieder auftreten, aber die zweite Reihe würde ihr Vorzeichen wechseln und die Antwort würde also die erste Sommerfeldsche Formel sein.

Nach dieser Auseinandersetzung scheint es mir dann auch zu weit getrieben, zwischen (1) und (2) zu unterscheiden durch Namen wie Sommerfelds und Weyls Formel, wie in letzter Zeit an einigen Stellen geschah.

Es handelt sich hier offenbar nur um eine in der ersten Abhandlung begangene Inkonsequenz, wovon Sommerfeld sich in der zweiten Abhandlung (obwohl ohne nähere Andeutung der gefährlichen Stelle) befreit hat.

In einer vorigen Arbeit haben wir dann auch von (1) und (2) als von der ursprünglichen und der verbesserten Sommerfeldschen Formel gesprochen.

Welche die richtige war, war schon längst ausgemacht, wie in der Einleitung erwähnt, aber das Aufdecken der gefährlichen Stelle in Sommerfelds Rechnung wird manchem vielleicht als Abschluß der Motivierung willkommen sein.

Eindhoven, den 8. April 1937.

(Eingegangen 25. April 1937)

***Anisotropie der Wärmeleitung
und Thermokraft regulärer Metalle (Wolfram)
im transversalen Magnetfeld bei 20° K***

Von E. Grüneisen und H. Adenstedt

(Mit 7 Abbildungen)

1. Gelegentlich einer früheren Untersuchung (I, II)¹⁾ über den bedeutenden richtungsabhängigen Einfluß eines Magnetfeldes H auf die Wärmeleitung λ und Thermokraft e des Wismut bis hinab zu 78° K waren auch Versuche an einem Wolframkristall gemacht mit dem Ergebnis, daß hier ein solcher Einfluß nicht deutlich merkbar war. Indessen zeigten Versuche von Justi und Scheffers (2), daß bei 20° K und tiefer die durch ein Magnetfeld hervorgerufene elektrische Widerstandsänderung reiner Wolframkristalle überraschend stark und auch anisotrop war. So entstand der Plan, auch unsere Versuche in Bädern flüssigen Wasserstoffs wieder aufzunehmen.

Unsere für Bi benutzte Anordnung gestattete, W.-L. und Th.-Kr. in Feldern bis etwas über 6000 Oe zu messen. Nach Justi und Scheffers mußte bei solcher Feldstärke die elektrische Leitfähigkeit unseres Wolframkristalls, den die genannten Autoren mituntersucht hatten, bei 20° K bereits auf $\frac{1}{30}$ absinken. Eine gleiche Schwächung durfte man auch für das W.-L. erwarten, wenn es nur von Elektronenbewegung herrührte. Stellte sich ein geringerer Schwächungsgrad heraus, so konnte man hierin den Einfluß der vom Magnetfeld unabhängigen Gitterleitung erblicken, und es eröffnete sich die Aussicht, den Anteil der Gitterleitung quantitativ festzustellen, — ein Problem, das gerade in tiefer Temperatur noch recht ungeklärt ist, aber für Bi auf dem angegebenen Wege neuerdings einigermaßen gelöst werden konnte (1 I und III; 3).

2. Die Schwierigkeit, daß im hiesigen Institut keine Verflüssigungsanlage für H_2 vorhanden ist, wurde durch die Bereitschaft des Physikalisch-Chemischen Instituts in Göttingen behoben, für uns 5 Liter flüssigen Wasserstoffs herzustellen, wofür Herrn Prof. Eucken bestens gedankt sei. Das verflüssigte Gas kam im Auto

1) Vgl. das Literaturverzeichnis am Schluß.

mit höchstens 20% Verlust hier an. Im folgenden berichten wir über die ersten mit diesem Wasserstoff angestellten Versuche, weil sie bereits das Wesentliche erkennen lassen: daß nämlich in der Tat bei 21,8° K das W.-L. des Wolframs durch ein Magnetfeld auf einen Bruchteil des ursprünglichen Wertes herabgedrückt wird, daß auch die Thermokraft sich ändert und daß beide Eigenschaften im Magnetfeld anisotrop werden. Die Fortsetzung der Untersuchung wird erst in einiger Zeit erfolgen, weil es wünschenswert ist, die Versuchsanordnung für stärkere Magnetfelder umzubauen. Die bisher benutzte Anordnung ist aus der Arbeit über Bi (1, I) zu ersehen.

3. Die Änderung der Th.-Kr. des Wolframs im Magnetfeld ergibt sich bei unserer Meßmethode (vgl. 1, II) als Nebenprodukt.

An den Enden der Meßstrecke des Kristallstabes sind Thermoelemente aus Konstantan/Manganin (Ko/Mng) angeklemt, die einerseits zur Temperaturmessung und andererseits als Vergleichsmetalle für die Th.-Kr. des W dienen (Abb. 1). Bei Einschalten des Magnetfeldes ändern sich, falls Wärme durch den Stab strömt, die Thermospannungen der Kombinationen Ko/W/Ko, Mng/W/Mng und Ko/Mng an beiden Kontakten. Man kann zunächst zweifeln, woher diese Änderungen rühren. Als Ursachen kommen in Betracht:

- a) λ -Änderung des W und dadurch Temperaturänderung der Kontaktstellen.
- b) Verschiebung des W in der th.-el. Spannungsreihe.
- c) Verschiebung von Ko oder Mng oder beiden in der th.-el. Spannungsreihe.

Wir haben festgestellt, daß die Änderung c) nicht eintritt, daß also die frühere Eichung der Thermoelemente Ko/Mng auch im Magnetfelde richtig bleibt. Und zwar wurde ein Thermoelement Ko/Mng aus denselben Drahtsorten mit der Lötstelle Ko/Mng in das H₂-Bad zwischen die Pole des Magneten gebracht, mit den Nebenlötstellen gegen Cu außerhalb in Eis getaucht. Da bei Erregung von 10 kOe die kompensierte Thermospannung keine merkliche Änderung erfuhr, so folgt, daß die Thermokraft bei 20° K keine Änderung erleidet, die größer wäre als 1%.

Dann ergeben die Versuche eindeutige Änderungen a) und b), die im folgenden mitgeteilt werden.

4. Wir können jedoch unsere λ -Messungen nur mit einem gewissen Vorbehalt mitteilen, weil infolge Eintretens einer geringen Undichtigkeit des λ -Apparats bei Abkühlung auf 20° K das Vakuum



Abb. 1

Tabelle 1
Wärmeleitvermögen von W 1 ohne H

| Grüneisen u. Goens, 1927 | | Grüneisen u. Adenstedt, 1937 | |
|--------------------------|---|------------------------------|---|
| t ° C | λ [$\frac{\text{Watt}}{\text{cm Grad}}$] | t ° C | λ [$\frac{\text{Watt}}{\text{cm Grad}}$] |
| -182,4 | 2,24 | -182,0 | 2,14 |
| -189,9 | 2,32 | -193,5 | 2,32 |
| — | — | -194,2 | 2,31 ^{*)} |
| -251,8 | 32,9 | -251,7 | 36,7 |
| -252,2 | 35,6 | — | — |

*) Andere Thermoelemente als bei -193,5° C.

nicht ganz hochwertig blieb (H_2 -Druck zwischen 10^{-4} und 10^{-5} mm Hg). Dadurch können unsere λ -Werte bei 20° K ein wenig zu hoch sein. Immerhin stimmt unsere λ -Messung ohne Magnetfeld mit der von Grüneisen und Goens von 1927 (4) am gleichen W-Kristall genügend überein (Tab. 1)¹⁾.

5. Unser Wolframstab W 1 (von van Arkel hergestellt) hat eine Länge von 7 cm (Meßlänge 3,88 cm); einen Querschnitt von 0,106 cm². Wie Abb. 2 zeigt, fällt nach Justi und Scheffers (2) die Stabachse etwa mit der [110]-Richtung zusammen. Neue Laueaufnahmen in unserem Institut bestätigten diesen Befund und zeigten, daß die Stabachse St in der Ebene $ABCD$ liegt, um etwa 9° gegen [110] geneigt.

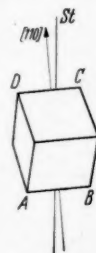


Abb. 2. Lage des Elementarwürfels zur Stabachse St

Tab. 2 enthält unsere Messungen des W.-L. λ und der Th.-Kr.-Änderung Δe im Magnetfeld H bei etwa 21,8° K, und zwar gibt Gruppe 1 und 3 die Abhängigkeit von H für zwei Feldrichtungen, $\vartheta = -90^\circ$ und $+70^\circ$, \parallel und \perp [111], Gruppe 2 die Änderung mit der Feldrichtung bei der Feldstärke 6100 Oe.

Der bei Bi so bedeutende Feldumkehrereffekt wurde bisher nur für die Richtung $\vartheta = \pm 90^\circ$ nachgeprüft und verhältnismäßig klein gefunden. Ob er reell ist, möchten wir noch nicht entscheiden. Daß er in dieser Richtung

1) H. Bremmer u. W. J. de Haas (Physica 3. S. 672. 1937) geben für einen Wolframkristall bei 21,8° K nur ein W.-L. $\lambda = 18,2$ [W cm⁻¹] an, obwohl der Restwiderstand dieses W noch etwas geringer sei ($\frac{\zeta}{\rho_0} = 0,00046$) als der unseres W 1 (0,00052). Nach freundlicher brieflicher Mitteilung des Herrn de Haas sind jene Beobachtungen fehlerhaft. Die Zahlen müssen heißen: $\lambda = 51,3$ bei 20,5° K und $\frac{\zeta}{\rho_0} = 0,00036$.

vorhanden ist, kann damit zusammenhängen, daß die Richtung der Stabachse um $8-10^\circ$ von der Richtung [110] abwich und deshalb auch das Feld nicht genau || [111] gestellt werden konnte.

Tabelle 2

Wärmeleitvermögen λ und Thermokraft e von Wolfram 1
in transversalem Magnetfeld verschiedener Stärke H und Richtung ϑ

| H [Oe] | ϑ in Grad | t ° C | λ [$\frac{\text{Watt}}{\text{cm Grad}}$] | $e_{\text{Ko/W}}$ [$\frac{\mu V}{\text{Grad}}$] | Δe_W [$\frac{\mu V}{\text{Grad}}$] | $w = \frac{1}{\lambda}$ [$\frac{\text{cm Grad}}{\text{Watt}}$] |
|-----------|------------------------|------------|---|---|---|---|
| 0 | — | - 251,70 | 36,7 | 3,5 | 0 | 0,027 ₂ |
| 4850 | - 90 | ,50 | 11,9 | 4,9 ₆ | - 1,4 ₈ | 0,084 ₆ |
| 6730 | - 90 | ,38 | 8,7 | 5,5 ₅ | - 2,0 ₅ | 0,115 |
| 6100 | - 90 | ,41 | 9,4 | 5,1 ₈ } 5,2 ₄ 5,3 ₂ } | - 1,7 ₄ | 0,106 |
| 6100 | - 60 | ,46 | 10,4 | 4,5 ₁ | - 1,0 ₁ | 0,096 |
| 6100 | - 50 | ,48 | 10,3 | 4,5 ₅ | - 1,0 ₅ | 0,097 |
| 6100 | - 40 | ,46 | 9,7 | 5,1 ₀ | - 1,6 ₅ | 0,103 |
| 6100 | - 20 | ,44 | 9,2 | 5,2 ₉ | - 1,7 ₅ | 0,109 |
| 6100 | 0 | ,40 | 8,8 | 5,6 ₃ | - 2,1 ₃ | 0,114 |
| 6100 | + 20 | ,45 | 9,0 ₅ | 5,7 ₂ | - 2,2 ₂ | 0,110 |
| 6100 | + 40 | ,45 | 9,2 | 5,1 ₄ | - 1,6 ₄ | 0,109 |
| 6100 | + 60 | ,42 | 8,3 | 5,1 ₅ | - 1,6 ₅ | 0,120 |
| 6100 | + 70 | ,41 | 8,2 | 5,1 ₅ | - 1,6 ₅ | 0,122 |
| 6100 | + 80 | ,44 | 8,7 | 5,2 ₂ | - 1,7 ₂ | 0,115 |
| 6100 | + 90 | ,45 | 9,1 ₈ | 5,1 ₅ | - 1,6 ₅ | 0,109 |
| 4850 | + 70 | ,49 | 9,9 ₅ | 4,9 ₂ | - 1,4 ₂ | 0,100 ₅ |
| 2520 | + 70 | ,65 | 16,8 | 4,2 | - 0,7 ₂ | 0,060 |
| 1500 | + 70 | ,70 | (22)* | (3,9 ₁) | - 0,4 ₁ | (0,04 ₅) |
| 650 | + 70 | ,73 | (29)* | (3,7 ₂) | - 0,2 ₂ | (0,03 ₂) |

*) Unsicher, da Füllhöhe gering wurde und deshalb an der Messung eine Korrektur wegen zeitlichen Ganges angebracht wurde. Ohne diese wären die $\lambda = 21,3$ und $25,4$; diese sind sicher zu niedrig.

Deutlicher wird das Versuchsergebnis durch die Abb. 3—7. Man erkennt (Abb. 3 für λ , Abb. 4 für $1/\lambda = w$), daß λ zwar nicht wie das elektrische Leitvermögen nach Justi und Scheffers bei 6300 Oe auf $1/20$ absinkt (vgl. unten), aber doch auf $1/5$. Die Art des Abfalls läßt einen Grenzwert für hohe Felder vermuten, der nach graphischer Extrapolation der Abb. 3 etwa bei $\lambda = 5$ liegen dürfte.

Die nächstliegende Deutung wäre, daß

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_g$$

sich aus Elektronenleitung λ_e und Gitterleitung λ_g zusammensetzt, und daß λ_g von H unabhängig ist. Dann wäre also $\lambda_g \approx 5$.

Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt man auf einem zweiten Wege, unter der Voraussetzung, daß die Elektronenleitung für Wärme durch ein Magnetfeld ebenso stark geschwächt wird, wie die für Elektrizität:

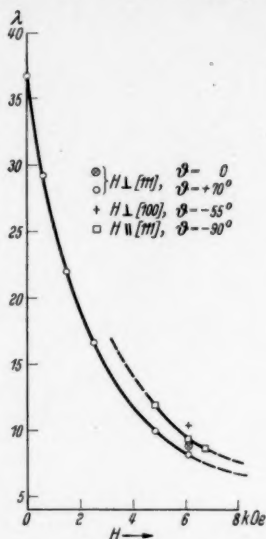


Abb. 3. Wolfram 1: W.-L. λ in $[\text{W cm}^{-1} \text{ Grad}^{-1}]$ bei $-251,6^\circ \text{ C}$ in Abhängigkeit vom Magnetfeld

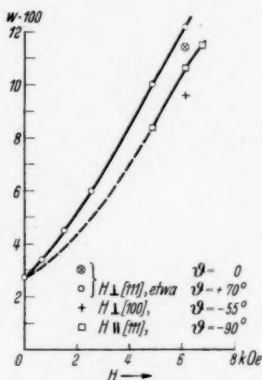


Abb. 4. Wärmewiderstand w in $[\text{W}^{-1} \text{ cm Grad}]$ von Wolfram 1 bei verschiedenen Feldstärken

Justi und Scheffers geben für den spezifischen Widerstand unseres Wolframs (W 1) bei $H = 6300$ und $T = 20,38^\circ \text{ K}$:

$$\varrho^{\max} = 1,09 \cdot 10^{-7} [\Omega \text{ cm}).$$

Ohne Feld ist bei dieser Temperatur:

$$\varrho_{H=0} = 5,3 \cdot 10^{-9} [\Omega \text{ cm})^1).$$

Also ist

$$\frac{\varrho_{H=6300}^{\max}}{\varrho_{H=0}} = 20,6.$$

Dagegen ist der Wärmewiderstand im Felde 6300 Oe bei $21,8^\circ \text{ K}$ nur im Verhältnis

$$\frac{\lambda_{H=0}}{\lambda_{H=6300}^{\min}} = \frac{36,7}{7,9} = 4,64$$

1) Denn es ist $\varrho_{0^\circ \text{ C}} = 4,91 \cdot 10^{-8}$; $r_{20,4^\circ \text{ K}} = 0,00107$ [vgl. E. Grüneisen u. E. Goens (4); W. Meißner u. B. Voigt (5)].

vergrößert. Sehen wir den Grund dafür wiederum in dem Vorhandensein der Gitterleitung, so könnten wir zu ihrer Berechnung ansetzen:

$$\frac{\lambda_H = 0 - \lambda_g}{\lambda_H^{\min} = 6300 - \lambda_g} = 20,6,$$

woraus folgt:

$$\lambda_g = 6,4.$$

Die Zahl ist ein wenig ungenau, weil die Temperaturen für den elektrischen und thermischen Widerstand etwas verschieden sind.

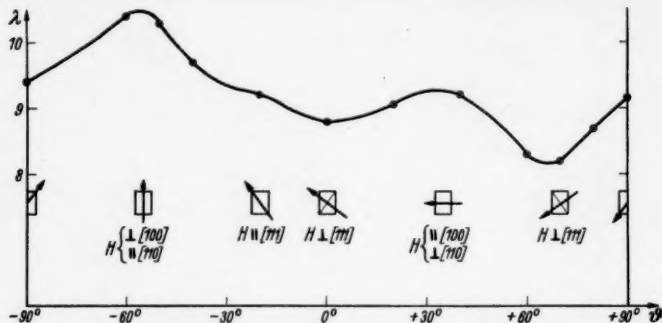


Abb. 5. Wärmeleitvermögen von Wolfram 1 bei 6100 Oe und $-251,4^\circ \text{C}$ in Abhängigkeit von der Feldrichtung (durch Pfeile in der $[110]$ -Ebene markiert)

6. Abb. 5 gibt die Richtungsabhängigkeit der Wärmeleitung von der Feldrichtung. Ausgezeichnete λ -Werte treten auf, wenn der Feldvektor parallel oder senkrecht $[100]$ oder $[111]$ steht. Das Kurvenbild entspricht, wenn man zu den θ noch 55° zuzählt, durchaus dem von Justi und Scheffers (2) für den elektrischen Widerstand gezeichneten.

Diese Autoren geben an, daß für unser W 1 das Verhältnis des elektrischen Widerstandsmaximums zum Minimum unabhängig von H bei $20^\circ \text{K} = 1,7$ sei. Diese Zahl sollte also auch für $H = 6100$ gelten. Bei dieser Feldstärke ist das maximale Wärmeleitvermögen $\lambda^{\max} = 10,4$, das minimale W.-L. $\lambda^{\min} = 8,2$, also:

$$\lambda^{\max} : \lambda^{\min} = 1,27_5.$$

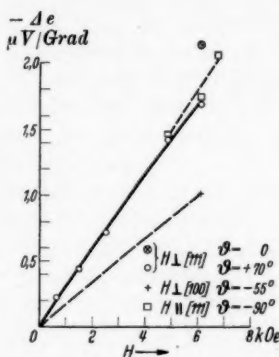
Nimmt man an, daß das Verhältnis der W.-L. nur deshalb von dem der elektrischen Leitfähigkeiten abweicht, weil λ_g als Summand sowohl in λ^{\max} wie in λ^{\min} auftritt, so findet man

$$\begin{aligned} \lambda^{\max} - \lambda_g &= 1,7 (\lambda^{\min} - \lambda_g), \\ \lambda_g &= 5,0. \end{aligned}$$

Wir haben also auf dreierlei Art gezeigt, daß im W.-L. von Wolfram 1 bei 21,8° K ein additiver, von H unabhängiger Anteil λ_g steckt, der $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{7}$ des ganzen Leitvermögens ausmacht und als Gitterleitung angesehen werden kann.

Daß diese Gitterleitung zwischen 90 und 20° K stark zunehmen muß, folgt daraus, daß sie bei 21,8° K größer ist ($\lambda_g = 5-6$), als das Gesamtleitvermögen bei 83,2° K ($\lambda = 2,32$). Grüneisen und Reddemann (6) haben geschätzt, daß bei dieser Temperatur für W 1 $\lambda_g : \lambda = 0,27$ sei, also $\lambda_g = 0,21 \lambda$. Wenn das richtig wäre, so würden λ_g und λ bei W 1 in nicht allzu verschiedenem Maße mit sinkender Temperatur ansteigen.

Abb. 6.
Thermokraftänderung von W 1
bei -251,6° C
in transversalen Magnetfeldern
verschiedener Richtung



7. Reines Wolfram ändert seine Thermokraft im Magnetfelde bei 21,8° K zwar viel schwächer als Bi, verschiebt sich aber doch sehr deutlich in der Richtung von Bi zu Sb. Abb. 6 zeigt die

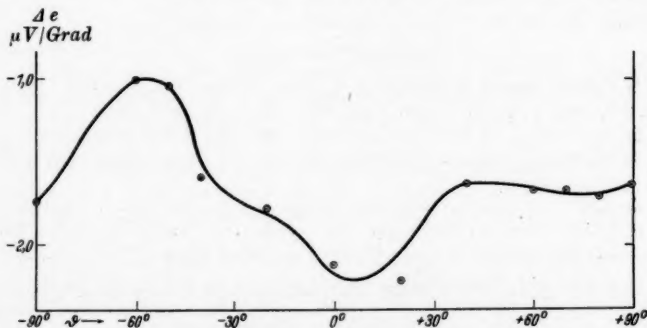


Abb. 7. Thermokraftänderung von W 1 bei -251,4° C
und 6100 Oe mit der Feldrichtung

Th.-Kr.-Änderung — Δe in wahrscheinlich linearer Abhängigkeit vom Felde H , Abb. 7 in Abhängigkeit von der Feldrichtung ϑ .

Die letzte Kurve ist der λ -Kurve in Abb. 5 sehr ähnlich, wenigstens in der linken Hälfte. Die Anisotropie ist verhältnismäßig stark.

Zusammenfassung

a) Die Wärmeleitung eines reinen Wolframkristalles sinkt in einem transversalen Magnetfeld von 6100 Oe bei 21,8° K auf etwa $\frac{1}{4}$ ihres Wertes ohne Magnetfeld.

b) Bei Drehung des Feldvektors 6100 Oe in der Ebene senkrecht zum Stabe schwankt die W.-L. um 25%, obwohl Wolfram regulär kristallisiert. Die Änderungen der W.-L. entsprechen denen des elektrischen Leitvermögens, wie sie von Justi und Scheffers am gleichen Stabe gefunden wurden.

c) Durch Extrapolation ergibt sich, daß λ durch Feldsteigerung nur bis auf den Betrag 5—6 herabgedrückt werden kann.

d) Auch im Vergleich mit der Änderung des elektrischen Leitvermögens verhält sich die Änderung des thermischen Leitvermögens so, als ob das thermische Leitvermögen einen vom Magnetfeld unabhängigen additiven Anteil von der Größe 5—6 hätte. Dieser Anteil wird als Gitterleitung gedeutet.

e) Die Thermokraft des W ändert sich im Magnetfeld um einige $\mu V/\text{Grad}$ bei 6100 Oe, und zwar so, daß W vom Bi zum Sb rückt. Die Th.-Kr.-Änderung ist von der Feldrichtung abhängig und schwankt zwischen den Werten 1,01 und 2,22 $\mu V/\text{Grad}$ bei 6100 Oe.

Der Helmholtz-Gesellschaft danken wir für den Magnet, Herrn Nafziger für wertvolle Hilfe.

Literaturverzeichnis

- 1) E. Grüneisen u. J. Gieleßen, Ann. d. Phys. [5] **26**. S. 449. 1936 (I); **27**. S. 243. 1936 (II); **28**. S. 225. 1937 (III); **29**. S. 25. 1937 (IV).
- 2) E. Justi u. H. Scheffers, Phys. Ztschr. **37**. S. 475 u. 700. 1936.
- 3) W. J. de Haas, A. N. Gerritsen u. W. H. Capel, Physica **3**. S. 1143. 1936.
- 4) E. Grüneisen u. E. Goens, Ztschr. f. Phys. **44**. S. 615. 1927. Tab. 5.
- 5) W. Meißner u. B. Voigt, Ann. d. Phys. [5] **7**. S. 761 u. 892. 1930.
- 6) E. Grüneisen u. H. Reddemann, Ann. d. Phys. [5] **20**. S. 873. 1934.

Marburg/L., Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 16. April 1937)

Über die magnetische Nachwirkung am Carbonyleisen

Von Gustav Richter¹⁾

(Mit 18 Abbildungen)

An gut geglühtem Carbonyleisen wird magnetometrisch und ballistisch eine starke Nachwirkung beobachtet, welche sich auf verschiedene Weise zuverlässig gegen Wirbelströme abgrenzen läßt. Sie zeigt eine auffallende, mittels der Boltzmannschen e -Formel beschreibbare Temperaturabhängigkeit von der bei chemischen Reaktionen üblichen Größenordnung. Das Superpositionsprinzip erweist sich als gültig und beweist die gegenseitige Unabhängigkeit von Hysterese und (der hier betrachteten) Nachwirkung. Aus den vorliegenden statischen Messungen werden einige auf Wechselstromversuche bezügliche Folgerungen abgeleitet, die mit experimentellen Ergebnissen von anderer Seite übereinstimmen.

1. Einleitung

Vor mehr als 50 Jahren wurde von J. A. Ewing²⁾ erstmalig bemerkt, daß der Ferromagnetismus eine gewisse, nicht allein durch Wirbelströme erklärbare Zeit zu seinem Entstehen oder zu seinem Verschwinden benötigen kann. In neuerer Zeit war diese „Nachwirkung“ — seit ihrer Heranziehung zur Deutung einer bei schwachen Wechselfeldern auftretenden Erscheinung durch H. Jordan³⁾ — Gegenstand mancher Erörterungen, in denen verschiedentlich selbst ihre Existenz in Zweifel gezogen wurde, obwohl die Ewingschen magnetometrischen Beobachtungen mehrfach von älteren Forschern⁴⁾ bestätigt sind. Hierzu mag der Umstand beigetragen haben, daß die Ergebnisse vieler Arbeiten⁵⁾, welche die ballistische Methode

1) Als Doktordissertation genehmigt von der Fakultät für allgemeine Wissenschaften an der Technischen Hochschule Berlin.

2) J. A. Ewing, Phil. Trans. Lond. CLXXVI. S. 554 u. 569. 1885; Proc. Roy. Soc. A 46. S. 269. 1889; The Electrician 25. S. 222 u. 250. 1890.

3) H. Jordan, El. Nachr. Techn. 1. S. 7. 1924; Ztschr. f. techn. Phys. 11. S. 2. 1930.

4) Magnetom. Beobachtung: Lord Rayleigh, Phil. Mag. 23. S. 225. 1887; F. F. Martens, Wied. Ann. 60. S. 61. 1897; L. Holborn, Wied. Ann. 61. S. 281. 1897; I. Klemenčič, Wied. Ann. 62. S. 68. 1897; H. Tobusch, Ann. d. Phys. 26. S. 439. 1908.

5) Ballistische Beobachtung: H. v. Helmholtz, Pogg. Ann. 83. S. 505. 1851; L. Holborn, Berl. Ber. 11. S. 173. 1896; I. Klemenčič, a. a. O.; M. Gilde-meister, Ann. d. Phys. 23. S. 401. 1907; B. Wwedensky, Ann. d. Phys. 64. S. 609. 1921; 66. S. 110. 1921; M. Ch. Lapp, Ann. d. Phys. 10. S. 278. 1927; R. M. Bozorth, Phys. Rev. 32. S. 124. 1928; H. Kühlewein, Phys. Ztschr. 32. S. 472. 1931; G. Kießling, Ann. d. Phys. [5] 22. S. 402. 1935.

benutzen, sich befriedigend durch Wirbelströme erklären ließen und somit eine Nachwirkung nicht mit Sicherheit aufzeigen konnten. Erst einige Untersuchungen¹⁾ jüngeren Datums erbrachten einen einwandfreien ballistischen Nachweis. Aber auch hier blieben noch Unstimmigkeiten teils grundsätzlicher Natur zurück, wie u. a. bezüglich des Superpositionsprinzips.

Im folgenden werden zunächst die alten, über 30 Jahre zurückliegenden magnetometrischen Ergebnisse nachgeprüft und bestätigt. An gut geglühtem Carboneisen wird eine intensive Nachwirkung gefunden, für die das Superpositionsprinzip gültig ist. Weiter zeigt sich ein überraschend starker und sehr charakteristischer Temperatureffekt, der früheren Beobachtern entgangen war. Zur näheren Festlegung dieser Erscheinung werden die magnetometrischen Messungen durch ballistische ergänzt. Die am Schluß aus den vorliegenden Schaltversuchen gezogenen Folgerungen über den Einfluß der Temperatur auf den bei Wechselstromversuchen zu erwartenden Verlustwinkel stimmen mit direkten Messungen von anderer Seite überein.

2. Berechnung der durch die Wirbelströme verursachten Verzögerung der Induktion

Es wird sich später stets um Versuche handeln, bei denen nach Abschalten eines Feldes der zeitliche Verlauf der Induktion beobachtet wird. Um dabei den Anteil

der Wirbelströme an der Verzögerung abschätzen zu können, werde das normale Verhalten eines Materials ohne Nachwirkung für den folgenden Fall berechnet:

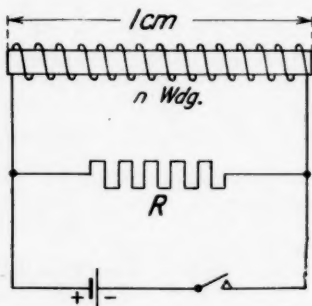


Abb. 1

Ein kreiszylindrischer Eisenstab (Radius a cm, Länge l cm, Leitfähigkeit σ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, Permeabilität μ , Entmagnetisierungsfaktor N) befinde sich im longitudinalen Felde einer außen über einen Widerstand R geschlossenen Spule von n Windungen auf l cm: Abb. 1. Zur Zeit $t = 0$ werde der Magnetisierungsstrom unterbrochen. Wir fragen nach dem zeitlichen Verlauf der Induktion im

Probestab. Zur Vereinfachung setzen wir $\mu = \text{const}$ und sehen weiter von den Feldverzerrungen an den Enden des Stabes ab. In Zylinderkoordinaten, r ; φ ; z , mit z als Zylinderachse soll demnach die axiale Komponente B der

1) P. C. Hermann, Ztschr. f. Phys. **84**, S. 565. 1933; F. Preisach, Ztschr. f. Phys. **94**, S. 277. 1935; H. Wittke, Ann. d. Phys. [5] **23**, S. 442. 1935; A. Mitkevitch, Journ. Phys. Rad. S. 133. März 1936.

Induktion als nur von r abhängig betrachtet werden. Im Innern des Materials gilt für B die Gleichung des Hauteffektes, welche bei Einführung von a als Längeneinheit durch $x = \frac{r}{a}$ lautet¹⁾:

$$(1) \quad \frac{\partial^2 B}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \cdot \frac{\partial B}{\partial x} = \kappa \frac{\partial B}{\partial t}.$$

In technischen Einheiten ist $\kappa = 4\pi a^2 \sigma \mu \cdot 10^{-9}$ sec. Die gesuchte Lösung hat die folgenden zwei Forderungen zu erfüllen:

Anfangsbedingung: zur Zeit $t = 0$ soll für $0 \leq x < 1$ gelten $B(x) = B_0$, d. h. die Induktion sei anfangs homogen verteilt.

Randbedingung: für $t > 0$ ist an der Oberfläche des Zylinders das Feld $H_{\text{obf.}}$ vorgegeben, welches sich zusammensetzt aus dem entmagnetisierenden Feld der Probe H_N und dem Spulenfeld H_S , also $H_{\text{obf.}} = H_N + H_S$. Wir setzen näherungsweise $H_N = -N \frac{\bar{B}}{4\pi}$, wo \bar{B} den Mittelwert der Induktion über den

Querschnitt bedeutet; $\bar{B}/4\pi$ ist also, $\mu \gg 1$ angenommen, die mittlere Magnetisierung \bar{M} . Denkt man sich H_N von den „Polen“ an den Enden des Stabes erzeugt, so ist es plausibel, daß in dem bei homogener Magnetisierung gültigen Ausdruck $H_N = -N \cdot M$ bei inhomogener Verteilung derselben der Mittelwert \bar{M} an Stelle von M einzusetzen ist, denn die „Polstärke“ wird proportional \bar{M} sein.

Das Spulenfeld wird, bei Vernachlässigung des Luftfeldes zwischen Stab und Wicklung, gegeben durch $H_S = -\frac{4\pi^2 a^2 n^2 \cdot 10^{-9}}{R \cdot l} \cdot \frac{d\bar{B}}{dt}$. Damit erhalten wir als Randbedingung, wenn wir noch durch Multiplikation mit μ von H zu B übergehen:

$$B_{\text{obf.}} = \mu \cdot H_{\text{obf.}} = -\frac{N\mu}{4\pi} \cdot \bar{B} - \frac{L_0}{R} \cdot \frac{d\bar{B}}{dt},$$

$L_0 = \frac{4\pi^2 \mu a^2 n^2 \cdot 10^{-9}}{l}$ ist die Selbstinduktion im Falle $N = 0$.

Die für uns brauchbare Partikularlösung der Gl. (1) ist

$$(2) \quad B(x, t) = J_0(\lambda \cdot x) e^{-\frac{\lambda^2}{\kappa} \cdot t}.$$

J_0 und (für später) J_1 sind die Besselfunktionen 1. Art nullter und erster Ordnung, λ ist eine Separationskonstante. (Y_0 scheidet wegen der Singularität

im Nullpunkt aus.) Einsetzen von (2) und $\bar{B} = 2 \frac{J_1(\lambda)}{\lambda} e^{-\frac{\lambda^2}{\kappa} \cdot t}$ in die obige Randbedingung ergibt für λ eine diskrete Folge zulässiger Werte λ_v , welche mit Benutzung der Abkürzungen

$$\eta = \frac{N\mu}{2\pi}; \quad s = \frac{2 \cdot L_0}{R \cdot \kappa} = \frac{2\pi \cdot n^2}{R \cdot l \cdot \sigma} \quad \text{und} \quad p_v = s \lambda_v^2 - \eta,$$

die Gleichung

$$(3) \quad s \lambda_v^2 - \eta = p_v = \frac{\lambda_v \cdot J_0(\lambda_v)}{J_1(\lambda_v)}$$

erfüllen. Für $\eta \geq -2$, was stets zutrifft, sind alle λ_v reell. Wir ordnen sie der Größe nach $\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3 \dots$.

1) Vgl. z. B. B. Wwedensky, Ann. d. Phys. 64. S. 609. 1921.

Die Anfangsbedingung suchen wir nun durch den Ansatz

$$(4) \quad B(x, t) = B_0 \sum_{\nu=1}^{\infty} C_{\nu} J_0(\lambda_{\nu} \cdot x) e^{-\frac{\lambda_{\nu}^2}{\pi} \cdot t}$$

mit den konstanten Koeffizienten $B_0 \cdot C_{\nu}$ zu erfüllen, welche ja auch eine der Randbedingung entsprechende Lösung von (1) darstellt. Für $t = 0$ soll dann gelten:

$$(5) \quad 1 = \sum_{\nu=1}^{\infty} C_{\nu} J_0(\lambda_{\nu} \cdot x), \quad \text{für } 0 \leq x < 1.$$

Wenn wir die Existenz und die gleichmäßige Konvergenz dieser Entwicklung voraussetzen, erhalten wir die Koeffizienten am bequemsten durch Ermittlung eines Systems von Funktionen $\psi_{\mu}(x)$ mit folgender Integraleigenschaft:

$$(6) \quad \int_0^1 \psi_{\mu}(x) \cdot J_0(\lambda_{\nu} \cdot x) \cdot dx = \begin{cases} 0 & \text{für } \mu \neq \nu \\ 1 & \text{für } \mu = \nu \end{cases}.$$

Die Integration der mit $\psi_{\mu} \cdot dx$ multiplizierten Reihe (5) liefert nämlich sofort $C_{\mu} = \int_0^1 \psi_{\mu}(x) \cdot dx$. Das gesuchte Funktionensystem¹⁾ ist das folgende:

$$(7) \quad \psi_{\mu}(x) = \frac{2 \cdot p_{\mu}}{J_0(\lambda_{\mu}) (p_{\mu}^2 + \lambda_{\mu}^2 + 2\eta)} \left[\frac{p_{\mu}}{J_0(\lambda_{\mu})} \cdot x \cdot J_0(\lambda_{\mu} \cdot x) + \eta \cdot x \right].$$

1) Man gelangt auf folgende Weise zu ihm: Es sei zunächst ein endliches System von n voneinander linear unabhängigen Funktionen $f_i(x)$, ($i = 1, 2, 3, \dots, n$) vorgelegt und ein anderes System von n Funktionen $\psi_{\mu}(x)$ mit der Integraleigenschaft (6) gesucht.

Bildet man mit Hilfe von n weiteren unter sich linear voneinander unabhängigen, im übrigen aber beliebigen Funktionen $g_m(x)$ die „skalaren Produkte“

$$k_{im} = \int_0^1 f_i(x) \cdot g_m(x) \cdot dx,$$

so lautet die Lösung:

$$\psi_{\mu}(x) = \frac{1}{D} \cdot \begin{vmatrix} k_{11} & k_{12} & \dots & k_{1n} \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ k_{\mu-1;1} & k_{\mu-1;2} & \dots & k_{\mu-1;n} \\ g_1(x) & g_2(x) & \dots & g_n(x) \\ k_{\mu+1;1} & k_{\mu+1;2} & \dots & k_{\mu+1;n} \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ k_{n1} & k_{n2} & \dots & k_{nn} \end{vmatrix}, \quad \text{wo } D = \begin{vmatrix} k_{11} & k_{12} & \dots & k_{1n} \\ k_{21} & k_{22} & \dots & k_{2n} \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ k_{n1} & k_{n2} & \dots & k_{nn} \end{vmatrix}.$$

Die x -abhängige Determinante entsteht aus D durch Ersetzen der μ ten Zeile durch die $g_m(x)$.

In unserem Fall ist $f_i(x) = J_0(\lambda_i \cdot x)$; wir wählen $g_m(x) = x \cdot J_0(\lambda_m \cdot x)$, weil dann die k_{im} bekannte Integrale werden. Rechnet man die Determinanten aus, so ist am Resultat der Grenzübergang $n \rightarrow \infty$ leicht zu vollziehen. Dabei erhält man $\psi_{\mu}(x)$ als unendliche Reihe nach den $g_m(x)$, welche sich weiter auf die einfache Gestalt (7) bringen läßt.

Daß es die Bedingung (6) erfüllt, erkennt man durch direktes Ausrechnen. Man hat nur die folgenden Integrale zu beachten, bei denen nach der Integration mit Hilfe von (3) J_1 durch J_0 ersetzt wurde:

$$\begin{aligned} \int_0^1 x \cdot J_0(\lambda_\mu x) \cdot J_0(\lambda_\nu x) \cdot dx &= -J_0(\lambda_\mu) \cdot J_0(\lambda_\nu) \frac{\eta}{p_\mu \cdot p_\nu}, \text{ wenn } \mu \neq \nu, \\ \int_0^1 x \cdot (J_0(\lambda_\mu x))^2 \cdot dx &= \frac{J_0^2(\lambda_\mu)}{2 p_\mu^2} \cdot (p_\mu^2 + \lambda_\mu^2), \\ \int_0^1 x \cdot J_0(\lambda_\nu x) \cdot dx &= \frac{J_0(\lambda_\nu)}{p_\nu}. \end{aligned}$$

Die Lösung unserer Aufgabe lautet jetzt mit Einführung der dimensionslosen Größe $\varphi(x, t)$, welche die Induktion in Einheiten ihres Anfangswertes mißt:

$$(8) \quad \varphi(x, t) = \frac{B(x, t)}{B_0} = (2 + \eta) \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{p_\nu \cdot J_0(\lambda_\nu \cdot x)}{J_0(\lambda_\nu) \cdot (p_\nu^2 + \lambda_\nu^2 + 2\eta)} e^{-\frac{\lambda_\nu^2}{\kappa} \cdot t}.$$

Diese Gleichung liefert die Induktionsverteilung über den Querschnitt des Eisenstabes als Funktion der Zeit. Der magnetometrisch oder ballistisch beobachtbare Mittelwert ist

$$(9) \quad \bar{\varphi}(t) = 2 \cdot (2 + \eta) \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{e^{-\frac{\lambda_\nu^2}{\kappa} \cdot t}}{(s \lambda_\nu^2 - \eta)^2 + \lambda_\nu^2 + 2\eta}.$$

Dabei gelten

$$\eta = \frac{N\mu}{2\pi}; \quad s = \frac{2\pi n^2}{Rl\sigma}; \quad \kappa = 4\pi\sigma\mu a^2 10^{-9} \text{ sec}.$$

Die λ_ν sind die Wurzeln der Gleichung

$$\frac{\lambda J_0(\lambda)}{J_1(\lambda)} = s \lambda^2 - \eta.$$

Für große λ gilt asymptotisch $\frac{\lambda \cdot J_0(\lambda)}{J_1(\lambda)} \rightarrow \lambda \cdot \cotg\left(\lambda - \frac{\pi}{4}\right)$ und der Abstand der Wurzeln nähert sich π .

Die Spezialfälle $N=0$, $R=\infty$, bzw. $N=0$, R endlich sind früher schon von B. Wwedensky¹⁾, bzw. von G. Kießling²⁾ behandelt worden. Obige Formel berücksichtigt darüber hinaus näherungsweise den Einfluß des Entmagnetisierungsfaktors, der eine Beschleunigung des Abklingvorganges bewirkt.

Letzteres ist auch anschaulich verständlich, weil das entmagnetisierende Feld stets die vorhandene Magnetisierung zu zerstören trachtet. Durch dessen Einfluß kann sogar in den äußeren Schichten des Eisenzylinders eine Umagnetisierung auftreten. Für große Zeiten reduziert sich Gl. (8) auf das erste Glied und die Induktionsverteilung über den Querschnitt wird durch die Funktion $J_0(\lambda_1 \cdot x)$ beschrieben. Diese kann in der Tat bei kleinem s , wenn $\lambda_1 > 2, 4 \dots$, nach dem Rande $x \rightarrow 1$ zu negativ werden.

1) B. Wwedensky, Ann. d. Phys. 64. S. 609. 1921.

2) G. Kießling, Ann. d. Phys. [5] S. 402. 1935.

Bei großem Einfluß der Spule, d. h. bei großem s , geht (9) in die gewöhnliche Formel $e^{-\frac{R}{L} \cdot t}$ über; L ist die (mit N berechnete) Selbstinduktion und R der Ohmsche Widerstand des Spulenkreises. Diese Vereinfachung gilt, wenn $\tau_0 = \frac{L_0}{R} \gg \kappa$. Der genaue Wert der Zeitkonstanten ist — wegen der Wirbelströme im Eisen — um $12,5 \kappa/\tau_0 \%$ größer als L/R .

Mit Rücksicht auf die späteren Versuche sei noch kurz der Fall des rechteckigen Eisenquerschnitts mit denselben Anfangs- und Randbedingungen wie oben betrachtet. (Bandeisen.)

Wenn wir die Breite sehr groß gegen die Dicke annehmen, haben wir es in erster Näherung mit einem eindimensionalen Problem zu tun und an Stelle von (1) gilt jetzt

$$(10) \quad \frac{\partial^2 B}{\partial x^2} = \kappa \frac{\partial B}{\partial t}, \quad \text{mit } \kappa = 4 \pi \sigma \mu a^2 \cdot 10^{-9};$$

a ist hier die halbe Blechdicke und x die Koordinate senkrecht zur Oberfläche mit a als Längeneinheit. Den Nullpunkt von x legen wir in die Mitte des Blechquerschnitts. Die für uns brauchbaren Partikularlösungen sind von der Form $\cos(\lambda_v x) \cdot e^{-\frac{\lambda_v^2}{\kappa} \cdot t}$. Die Lösungen mit $\sin \lambda_v x$ scheiden wegen der Symmetrie der Anfangsbedingung um $x = 0$ aus. Die λ_v sind genau wie oben durch die Randbedingung für $t > 0$ festgelegt, nämlich durch

$$\lambda_v \cotg \lambda_v = p_v = s \lambda_v^2 - \eta, \quad \text{wo } \eta = \frac{N \mu}{4 \pi} \quad \text{und } s = \frac{n^2 F}{R l a^2 \sigma};$$

F ist der Eisenquerschnitt.

Die Anfangsbedingung erfüllen wir wieder mit dem Ansatz

$$B(x, t) = B_0 \sum_{v=1}^{\infty} C_v \cdot \cos(\lambda_v x) \cdot e^{-\frac{\lambda_v^2}{\kappa} \cdot t},$$

welche für $t \rightarrow 0$ übergehen soll in

$$1 = \sum_{v=1}^{\infty} C_v \cdot \cos(\lambda_v \cdot x), \quad \text{für } |x| < 1.$$

Die zu (7) analoge, zur Berechnung der C_v dienende Funktion ψ_v heißt:

$$\psi_v(x) = \frac{p_v}{\cos \lambda_v \cdot [p_v^2 + (1 + s) \lambda_v^2 + \eta]} \left(\frac{p_v}{\cos \lambda_v} \cdot \cos(\lambda_v x) + \eta \right).$$

Ähnlich wie früher ist $C_v = \int_{-1}^1 \psi_v(x) \cdot dx$, also haben wir die Lösung

$$\varphi(x, t) = \frac{B(x, t)}{B_0} = 2(1 + \eta) \cdot \sum_{v=1}^{\infty} \frac{p_v \cdot \cos(\lambda_v x)}{\cos \lambda_v \cdot [p_v^2 + (1 + s) \lambda_v^2 + \eta]} \cdot e^{-\frac{\lambda_v^2}{\kappa} \cdot t}.$$

Der beobachtbare Mittelwert über den Querschnitt ist hiernach

$$(11) \quad \bar{\varphi}(t) = 2(1 + \eta) \cdot \sum_{v=1}^{\infty} \frac{e^{-\frac{\lambda_v^2}{\kappa} \cdot t}}{(s \lambda_v^2 - \eta)^2 + (1 + s) \lambda_v^2 + \eta}.$$

Die für große Zeiten maßgebende Zeitkonstante ist $\tau = \frac{\pi}{\lambda_1^2}$. Am freien, unendlich langen Blechband ($s = 0$, $\eta = 0$) wird $\lambda_1 = \frac{\pi}{2}$, also

$$(12) \quad \tau = \frac{16}{\pi} \sigma \mu a^2 \cdot 10^{-9} \text{ sec}.$$

Wie am Zylinder kann auch hier unter Umständen eine Ummagnetisierung der äußeren Schichten eintreten, wenn s klein ist. Bei starker Spulenwirkung, wenn

$$\frac{\pi}{\tau_0} \ll 1, \text{ wo } \tau_0 = \frac{L_0}{R}, \text{ reduziert sich Gl. (11) auf } \bar{\varphi}(t) = e^{-\frac{R}{L} \left(1 - \frac{\pi}{3\tau_0}\right) \cdot t}.$$

3. Versuchsanordnung

Die langzeitliche Nachwirkung über 1 Sek. wurde mit einem astatischen Magnetometer beobachtet, da eine einfache Nadel wegen äußerer Störungen sich als unbrauchbar erwies. Zur Erzielung einer Einstelldauer von etwa 1 Sek. war das astatische Magnetsystem sehr klein gehalten. Es bestand aus zwei quaderförmigen Magnetchen aus Oerst Stahl, 5,5 mm · 4,7 mm · 2,9 mm, verbunden durch einen Glasfaden von 25 cm Länge und 0,4 mm Durchmesser, an dem weiter auch ein Spiegel von 6 mm Durchmesser befestigt war. Zur Aufhängung diente ein 9 cm langer Wolframdraht von 25 μ -Durchmesser. Eine Wirbelstromdämpfung sorgte für aperiodische Einstellung. Die reziproke Empfindlichkeit betrug $\approx 0,8 \cdot 10^{-4}$ Oe pro Millimeter bei 170 cm Lichtweg. Der zeitliche Verlauf des Ausschlages wurde auf einem 12 cm breiten Registrierstreifen photographisch aufgezeichnet.

Die gesamte Schaltung ist in Abb. 2 skizziert. Die Feldspule S_1 , die Kompensationsspulen S_2 , S_3 und die Eichspule K ruhen auf einer senkrecht zum Erdfeld ausgerichteten Magnetometerbank, auf der auch das Magnetometer M steht. Der Probestab liegt in S_1 . Bei eingeschaltetem Magnetisierungsstrom I soll S_2 am Orte des Magnetometers das Feld von S_1 (ohne Eisen) kompensieren und S_3 das Feld des Probestabes. Die Kompensation vermeidet unerwünschte Pendelungen und Stöße beim Schalten des Stromes I . Nullage und Empfindlichkeit regelt ein kleiner Permanentmagnet (nicht mitgezeichnet). K ist eine Ablenkspule zur relativen Messung der jeweils vorhandenen Empfindlichkeit. Die Glimmlampen G_1 und G_2 erzeugen auf dem Film die Zeitmarken für die Ein- und Ausschaltmomente und für die Sekunden.

Zur Eichung schaltet man S_3 ab, so daß nur S_1 und S_2 Strom führen, und mißt beim Einschalten des Stromes I die Ablenkung des Magnetometers und in üblicher Weise ballistisch die zugehörige Induktion in der Probe. Dabei ist nur dafür zu sorgen, z. B. durch

dieser Stelle¹⁾ beschrieben wurde, weswegen darauf nicht näher eingegangen sei. Es sei nur erwähnt, daß das gute Arbeiten des Schließungskontaktes, sowie dessen Nullstellung während der Messung stets kontrolliert wurde. Die Eichkurve des Pendels wurde übereinstimmend einerseits aus der Schwingungsdauer berechnet, andererseits mit dem Kondensatorchronographen direkt gemessen; Genauigkeit 1%. Die Unsicherheit der Zeiteinstellung war für die kurzen Meßzeiten bis zu 10^{-3} sec sicher kleiner als $0,8 \cdot 10^{-4}$ sec.

Die bei den Messungen notwendigen verschiedenen Temperaturen wurden mit dem Dampf einer siedenden Flüssigkeit, mit einer Kältemischung oder mit größeren Mengen Wasser konstant gehalten.

4. Vorversuche. Daten der Versuchsproben

Zur ersten Orientierung wurden mit einem einfachen, ähnlich einem Oszillographen gebauten Magnetometer von $\frac{1}{30}$ Sek. Eigenschwingungsdauer der Ausschaltvorgang an massiven Zylindern von 16 mm Durchmesser aufgenommen und untersucht, ob eine Erklärung der Ergebnisse nach der Wirbelstromrechnung der Ziffer 2 möglich war. Bei zwei kohlenstoffhaltigen Eisensorten konnte auch die Beobachtung befriedigend als Wirbelstromverzögerung dargestellt werden, wobei die Einführung des Entmagnetisierungsfaktors in die Rechnung sich als durchaus nützlich erwies.

Bei einer Probe aus Carboneisen zeigte sich jedoch ein sehr deutliches Anzeichen einer echten Nachwirkung, deren weitere Untersuchung mit dem astatischen Magnetometer zu den nachfolgenden Versuchen führte. Später wurden die Messungen an einem stabförmigen Paket $\frac{1}{10}$ mm dicker Bleche fortgeführt, um erstens die Beobachtung mittels der ballistischen Methode nach kürzeren Zeiten hin ergänzen zu können, und zweitens zur Prüfung der gelegentlich in der Literatur zu findenden Behauptung, daß die Nachwirkung bei feiner Unterteilung des Materials verschwinde. Schließlich wurde noch eine Kontrollbeobachtung an einem aus den gleichen Blechen gewickelten Ring ausgeführt.

Einige Daten der drei untersuchten Proben aus Carboneisen zeigt die folgende Tabelle.

In ihr bedeuten: I Magnetisierungsstrom, H_w wahres Feld, ΔB Induktionssprung beim Ausschalten, B_s Induktion der Schleifenspitze, B_r Remanenz. (Vgl. auch Abb. 3). Die Induktionen enthalten auch die von der Nachwirkung herrührenden Anteile. Bei den Stäben wurde H_w aus $H_w = H_{\text{Spule}} - N \frac{B}{4\pi}$ berechnet.

1) Vgl. die eingangs zitierten ballistischen Arbeiten.

Tabelle
der für die Schaltversuche interessierenden Felder und Induktionen

| Probe | I mA | H_w m ϕ | B_s Gauss | B_r Gauss | ΔB Gauss |
|--|--------|----------------|-------------|-------------|------------------|
| Massiver Stab. 18° C magnetom. gem. | 2 | 23 | 10,3 | 0,42 | 9,9 |
| | 4 | 43 | 21,5 | 0,91 | 20,6 |
| | 7 | 68 | 39,3 | 1,96 | 37,3 |
| | 10 | 91 | 57,5 | 2,84 | 54,7 |
| | 20 | 156 | 121,5 | 6,05 | 115,5 |
| Unterteilter Stab. 18° C magnetom. gem. | 2 | 20 | 16,2 | 0,39 | 15,8 |
| | 3 | 29 | 24,7 | 0,67 | 24,0 |
| | 6 | 55 | 50,1 | 1,45 | 48,6 |
| | 10 | 81 | 85,9 | 2,4 | 83,5 |
| | 20 | 137 | 177 | 4,7 | 172 |
| Ring 55° C ballistisch gem. | 0,2 | 2,73 | 2,38 | 0,13 | 2,25 |
| | 0,6 | 8,18 | 8,32 | 0,77 | 7,55 |
| | 1,0 | 13,6 | 15,0 | 1,6 | 13,4 |
| | 2,0 | 27,3 | 33,9 | 4,0 | 29,9 |
| | 4,0 | 54,6 | 79,0 | 11,6 | 67,4 |
| | 6,0 | 81,8 | 131 | 23 | 108 |

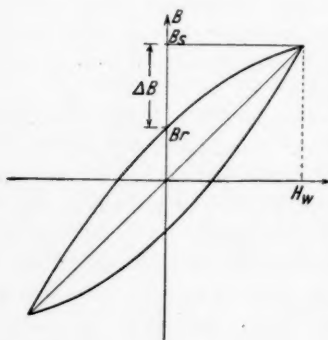


Abb. 3

Alle drei Proben waren 2 Std. bei 1000–1050° C im Wasserstoffstrom geglüht und im Ofen langsam abgekühlt. Weitere Daten sind:

1. Massiver Stab: Zylindrisch; Durchmesser 16,0 mm, Länge 354 mm, Entmagnetisierungsfaktor $N = 5,43 \cdot 10^{-2}$, Anfangspermeabilität $\mu_0 \approx 400$, Koerzitivkraft $H_c = 0,44$ Oe, Leitfähigkeit $\sigma = 0,99 \cdot 10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, Spulenkonstante der benutzten Feldspule 34,0 Oe/Amp.

2. Unterteilter Stab: Geschichtet aus 123 Bändern 0,1 mm · 15 mm, einzeln isoliert mit Schellack-getränktem Papier von 7 μ Dicke. Die Enden waren ellipsoidartig zugespitzt. Eisenquerschnitt 1,85 cm². Länge 370 mm, $N = 5,34 \cdot 10^{-2}$, $H_c = 0,82$ Oe, $\mu_0 \approx 720$, Spulenkonstante 44,6 Oe/Amp.

3. Ringkern: 2 Ringe aus den obigen Bändern 0,1 mm · 15 mm, je Ring 75 Windungen, also Eisenquerschnitt 2,25 cm²; mittlerer Ringdurchmesser 11,0 cm, $\mu_0 = 790$.

Die Ringe wurden im aufgewickelten Zustand mit fertiger Magnesiaisolation geglüht, danach zur Vermeidung jeder mechanischen

Beanspruchung in einem Schutzkasten aus Turbax untergebracht und bewickelt mit primär 375 Windungen und sekundär 2500 Windungen mit einer Anzapfung bei der 2000. Windung.

5. Abgrenzung gegenüber den Wirbelströmen

Bevor wir uns der eigentlichen Nachwirkung zuwenden, werde vorher der Einfluß der Wirbelströme abgeschätzt.

A. Die magnetometrischen Messungen setzen erst 1 Sek. nach dem Ausschalten ein. Im Fall des massiven Zylinders in offener Spule ergibt die Wirbelstromformel (9) aus Ziffer 2 mit $\mu \leq 800$ und den oben angegebenen Daten

$$\bar{\varphi}(t) \leq 0,24 e^{-18,2 t/\text{sec}} + \dots$$

Für $\Delta B \approx 100$ Gauss ist der Wirbelstromrest nach 1 Sek. kleiner als 10^{-6} Gauss, also zu vernachlässigen.

Gleiches gilt um so mehr für die Verhältnisse am unterteilten Stab.

B. Die ballistischen Messungen erfordern größere Vorsicht gegen Wirbelströme, da die kürzesten Zeiten bis zu 10^{-3} sec. reichen. Die Zeitkonstante des Bleches war zwar nach Gl. (12) Ziffer 2 nur $\tau = 1,5 \cdot 10^{-5}$ sec., aber zur Dämpfung von Schaltschwingungen mußte die Wicklung über einen hohen Ohmschen Widerstand R (vgl. Abb. 1) geschlossen werden, so daß die Zeitkonstante des Kreises sich auf einige 10^{-4} sec. erhöhte. Die weitere Abschätzung kann daher nach den gewöhnlichen technischen Formeln erfolgen. Die Induktivität L der Meßspule bildet mit der Spulenkapazität C einen Schwingungskreis, in dem bei der plötzlichen Unterbrechung des Magnetisierungsstromes Schwingungen auftreten, deren negative Halbwellen die Nachwirkung zu einem erheblichen Teil zerstören können. Man erkennt dies daran, daß beim Zuschalten von Kapazitäten parallel zur Meßspule die Nachwirkung absinkt. Dagegen steigt sie durch Dämpfung der Schwingungen mit dem Parallelwiderstand R so lange, bis beim aperiodischen Grenzwiderstand $R_g = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{L}{C}}$ die Schwingungen erloschen sind. Bei weiterer Verstärkung der Dämpfung durch Verkleinern von R nimmt sie nicht mehr zu, so lange nur die Wirbelströme vor der Beobachtungszeit vollständig abgelaufen sind. Dieses Verhalten ist ein einfaches und sicheres experimentelles Kriterium für eine echte Nachwirkung.

Durch den aperiodischen Grenzwiderstand R_g wird also eine untere Grenze für die brauchbaren Meßzeiten vorgeschrieben. Bei unseren Versuchen konnte R so gewählt werden, daß für

$t \geq 10^{-3}$ sec. und $\Delta B \leq 100$ Gauss die Wirbelströme mit Sicherheit abgeklungen waren.

Bei der Ringspule war z. B. für $\Delta B = 67,4$ Gauss $L = 6,3$ Hy und schätzungsweise $C = 500 \mu\mu F$, also $R_g = 56000 \Omega$. Gemessen wurde mit $R = 46800 \Omega$. Die Zeitkonstante

$$\tau = \frac{L}{R} \cdot \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 - \left(\frac{R}{R_g} \right)^2} \right)$$

war demnach $1 \cdot 10^{-4}$ sec., der Wirbelstromrest für $t \geq 10^{-3}$ sec., also kleiner als $3 \cdot 10^{-3}$ Gauss. Ähnlich lagen die Verhältnisse am unterteilten Stab.

Im übrigen wurden diese rechnerischen Abschätzungen direkt durch Messung des Wirbelstromteils der Abklingkurve der Induktion mit Galvanometer und Helmholtzpendel kontrolliert und bestätigt, so daß für die späteren Nachwirkungsmessungen die Freiheit von Wirbelströmen gesichert ist. Bei den magnetometrischen Beobachtungen war übrigens wegen der tieferen Temperatur eine besondere Dämpfung der Schaltschwingungen unnötig, was nach Ziffer 6 und 8 sich von selbst erklärt.

6. Der Einfluß der Temperatur auf die Nachwirkung

Wie schon einleitend bemerkt wurde, zeigte sich an unseren Proben eine intensive Nachwirkung, auf welche die Temperatur einen starken Einfluß hat. Dieser Temperatureffekt liegt in der bei chemischen Reaktionen üblichen Größenordnung und bewirkt mit zunehmenden Wärmegraden einen raschen Anstieg der Geschwindigkeit der Nachwirkung.

Abb. 4 zeigt eine in der Umgebung des Eispunktes magnetometrisch aufgenommene Meßreihe am massiven Stab, an dem die Erscheinung zuerst gefunden wurde. Hier, wie im folgenden, handelt es sich stets um die Nachwirkung beim Schalten von der oberen Spitze einer zentrierten Hysteresisschleife auf die Remanenz, wobei der auftretende Induktionssprung ΔB und die übrigen Daten der Schleife aus der Tabelle in Ziffer 4 ersichtlich sind.

In allen Darstellungen ist die Zeitachse logarithmisch geteilt. Die Ordinate $B_n(t)$ bedeutet die Differenz der zur Zeit t vorhandenen Induktion $B(t)$ gegen den asymptotischen Endwert, d. h. in unserem Fall also gegen die Remanenz: $B_n(t) = B(t) - B_r$. Wir nennen $B_n(t)$ die Nachwirkung zur Zeit t .

Die Kurven der Abb. 4 wurden alle an derselben Hysteresisschleife mit $\Delta B = 54,7$ Gauss bei verschiedenen Temperaturen auf-

genommen. Die in Ziffer 3 erwähnte Korrektion wegen der Trägheit des Magnetometers war nur bei Temperaturen über 4°C erforderlich und auch hier nur für die ersten 4—5 Sek.

Wie ersichtlich, benötigt die Nachwirkung, die bei Zimmertemperatur bereits in einigen 10 Sek. beendet ist, bei -11°C rund $\frac{1}{2}$ Std. zu ihrem Ablauf, und bei ganz tiefen Temperaturen kommt sie überhaupt zum Stillstand, wie ein Versuch mit flüssiger Luft zeigte. Ihr allgemeiner Verlauf ist an der Messung bei $-11,2^{\circ}\text{C}$ deutlich zu sehen. Auffallend ist der geradlinige Teil über einen

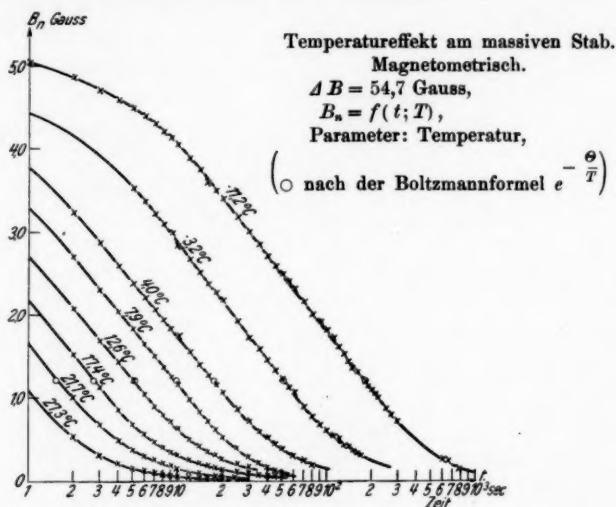


Abb. 4

Bereich von etwa $1\frac{1}{2}$ Zehnerpotenzen in der Zeit. Die untere Krümmung nach rechts deutet das Ende des Vorganges an, die obere nach links bei kleinen Zeiten ist durch die logarithmische Skala bedingt.

Die Temperatur verursacht im wesentlichen eine ihr proportionale Parallelverschiebung der Nachwirkungskurve mit zunehmendem Wärme-grad in Richtung kleinerer Zeiten. Wir wollen hier die absolute Temperatur T einführen, da thermische Erscheinungen am einfachsten von ihr abzuhängen pflegen. Die Verschiebung setzen wir dann proportional T oder auch proportional $-\frac{1}{T}$, was wegen der Kleinheit des beobachteten Intervalls praktisch dasselbe bedeutet.

Denken wir uns nun die Nachwirkungsfunktion für eine bestimmte Temperatur T_0 dargestellt durch $B_n = F(\ln t)$, dann lautet

sie für eine andere Temperatur T im wesentlichen (bis auf einen T -abhängigen Faktor)

$$B_n(t) = F \left(\frac{\Theta}{T_0} - \frac{\Theta}{T} + \ln t \right) = F \left(\ln \left(e^{-\left(\frac{\Theta}{T} - \frac{\Theta}{T_0} \right)} \cdot t \right) \right).$$

Θ ist eine Konstante von der Dimension einer Temperatur. Man sieht: der Temperatureffekt bewirkt in erster Linie eine bloße Ände-

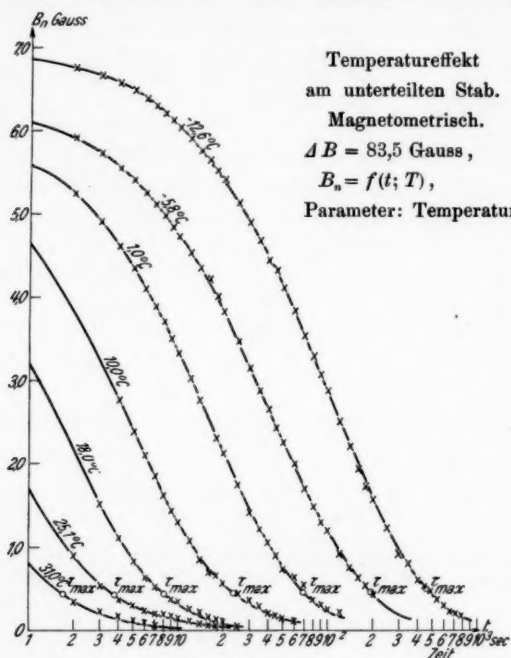


Abb. 5

rung des Zeitmaßstabes um den Faktor $e^{-\left(\frac{\Theta}{T_0} - \frac{\Theta}{T} \right)}$, d. h. eine Multiplikation aller Geschwindigkeiten mit $e^{\left(\frac{\Theta}{T_0} - \frac{\Theta}{T} \right)}$.

Zur Prüfung dieser Beziehung sind in Abb. 4, ausgehend von der Messung bei $-11,2^\circ \text{C}$, die Punkte als Kreise eingetragen, durch welche die für die höheren Temperaturen gemäß der Formel verschobenen Kurven hindurchgehen. Θ wurde dabei zu $1,1 \cdot 10^4$ Grad ermittelt. Die Übereinstimmung ist befriedigend. Abweichungen liegen innerhalb der Meßfehler. Allerdings ist wegen der Kleinheit des überstrichenen Temperaturgebietes die Boltzmannsche Form

des Exponenten der e -Funktion nicht gesichert, da noch die andere Möglichkeit $\Theta \cdot T$ besteht. Die folgenden Ergebnisse am unterteilten Stab entscheiden jedoch eindeutig für $-\frac{\Theta}{T}$.

An dem Stab aus Bandeisen wurden zunächst dieselben magnetometrischen Messungen wie am massiven Stab wiederholt: Abb. 5. ΔB beträgt hier 83 Gauss. Wie ersichtlich, hat die Unterteilung des Materials in 0,1 mm-Bleche auf die Nachwirkung keinen Einfluß, auch ein Beweis, daß es sich nicht um Wirbelströme handelt. Im übrigen ist die Temperaturabhängigkeit die gleiche wie beim massiven Stab.

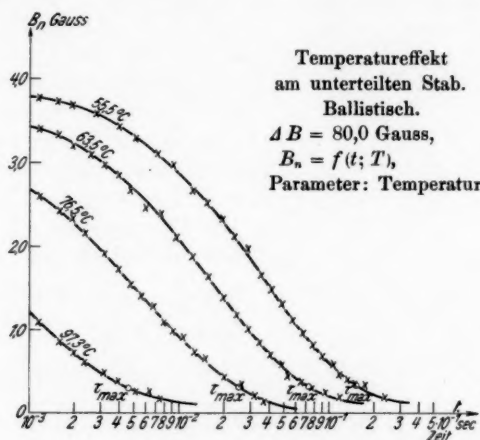


Abb. 6

Um nun den Beobachtungsbereich der Temperatur zu vergrößern, wurden die Messungen nach der ballistischen Methode in das Gebiet kleinerer Zeiten fortgesetzt: Abb. 6. (Dabei mußte die Temperatur gleich so hoch gewählt werden, daß die Nachwirkung sicher innerhalb einiger Zehntel-Sekunden abläuft, damit das ballistische Galvanometer die Induktion richtig anzeigt.) ΔB betrug 80 Gauss. So weit man beobachten kann, setzt sich der Temperatureinfluß unvermindert fort bis zu den kürzesten Zeiten.

Die letzten beiden Meßreihen lassen eine Abnahme der absoluten Größe der Nachwirkung, d. h. des für $t \rightarrow 0$ extrapolierten Wertes von B_n , mit steigender Temperatur erkennen. Bei dem Vergleich der Abb. 5 und 6 muß man allerdings berücksichtigen, daß die ballistischen Messungen etwa 8 Wochen nach den magnetometrischen angestellt sind, so daß durch den weiter unten zu erwähnenden

Alterungseffekt ein Teil der Abnahme bedingt ist. Jedoch zeigt auch jede Meßreihe für sich die gleiche Erscheinung. Diese Temperaturabhängigkeit, sowie auch insbesondere die oben besprochene, sind übrigens vollkommen reproduzierbar.

Wenn wir wieder die Verschiebung der Nachwirkungskurven mit der Temperatur bestimmen wollen, so ist es sinnvoll, Punkte homologer Lagen miteinander zu vergleichen. Hierfür sind die (in Abb. 6 und 7)

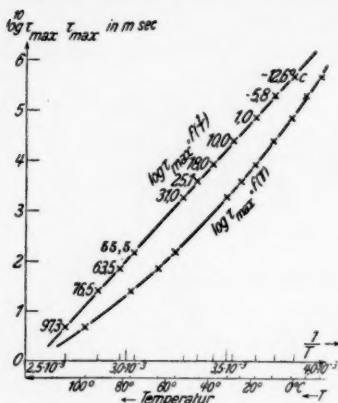


Abb. 7. Zum Temperatureffekt am unterteilten Stab

durch Kreise bezeichneten Punkte τ_{\max} gewählt, deren Bedeutung später genauer erörtert werden soll.

In Abb. 7 ist $\log \tau_{\max}$ einmal als Funktion von $1/T$ und das andere Mal als Funktion von T aufgetragen. In der Darstellung mit $1/T$ streuen die Meßwerte recht wenig um eine Gerade, während sie über der linearen T -Skala auf einer krummen Linie liegen. Der Exponent der e -Funktion hat also wirklich die Boltzmannsche Form $-\frac{\Theta}{T}$. Aus der Neigung der Geraden folgt

$$\Theta = 1,02 \cdot 10^4 \text{ Grad} \pm 2\%.$$

Wir können die Temperaturabhängigkeit jetzt durch die Formel darstellen:

$$\tau_{\max} = 5,0 \cdot 10^{-15} \cdot e^{\frac{1,02 \cdot 10^4}{T}} \text{ sec.}$$

Es ist bemerkenswert, daß dieser einfache Ausdruck über einen Zeitbereich von 5 Zehnerpotenzen in τ_{\max} ohne erkennbare systematische Abweichung die Beobachtung wiedergibt. Die Meßpunkte streuen im Mittel um $\pm 4\%$.

Dieselbe Größe des Temperatureffektes ergab auch eine Kontrollbeobachtung am Ringkern: Abb. 8. Die Messungen mit $\Delta B = 13,4$ Gauss wurden aus dem schon oben erwähnten Grunde nur bei erhöhter Temperatur ausgeführt. Die Meßpunkte streuten dank der Störungsfreiheit des Ringkerns kaum um 1% . Die charakteristische Temperatur ergab sich zu $\Theta = 1,03 \cdot 10^4 \text{ Grad} \pm 2\%$. Dieser Wert stimmt mit dem am unterteilten Stab erhaltenen überein, er ist also am gleichen Material durch gleiche Vorbehandlung gut reproduzierbar. Weiter zeigten Messungen bei anderen Feldstärken, daß Θ eine — jeden-

falls bei kleinen Feldern — von der Aussteuerung unabhängige Materialkonstante darstellt.

Übrigens ist auch an Abb. 8 eine Abnahme der Nachwirkungsintensität mit zunehmender Temperatur festzustellen. Der durch graphische Extrapolation auf $t = 0$ zu bestimmende Gesamtbetrag β der Nachwirkung fällt um etwa 0,3% pro Grad. Eine genauere

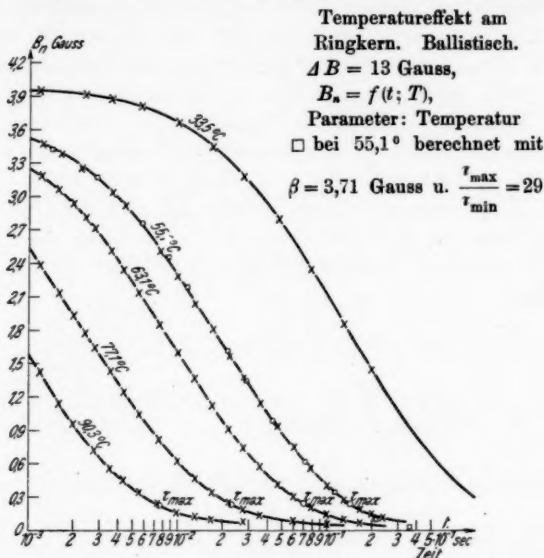


Abb. 8

Angabe ist aus den bisherigen Messungen wegen einer störenden Alterungserscheinung nicht zu gewinnen.

Die Alterung des Materials nach dem Glühen bewirkte nämlich eine langsame Abnahme der Intensität der Nachwirkung, während sonst die Form ihrer Abklingkurve und auch Θ erhalten blieb. Z. B. fiel während der Messungen am Ring, die 2 Wochen nach der Glühung begonnen wurden, innerhalb von 10 Tagen, an denen die Probe ständig auf 55–90° C erwärmt war, der Wert von β bei derselben Aussteuerung und Temperatur um 13%.

Nachträgliche magnetometrische Messungen ergaben bei den anderen Proben: am massiven Stab eine Abnahme von β auf $\frac{3}{4}$ des Anfangswertes während einer Lagerzeit von $1\frac{1}{2}$ Jahren bei Zimmertemperatur und am unterteilten Stab, welcher bei ballistischen Messungen öfters erhitzt wurde, auf $\frac{3}{4}$ bei 1 Jahr Lagerung. Die

gleiche Erscheinung von ähnlicher Größenordnung findet sich auch in einer alten Arbeit von I. Klemenčič¹⁾ erwähnt.

Wir geben nun eine einfache Beschreibung des bisher dargelegten Tatbestandes mit Hilfe der formalen Nachwirkungstheorie. Die Existenz der Nachwirkung zeigt, daß neben den reversiblen und irreversiblen, praktisch trägheitslosen Weißschen Bezirken auch nachwirkende Bezirke in einem Ferromagnetikum anzunehmen sind. Dem Formalismus der üblichen Theorie [E. Wiechert²⁾, K. W. Wagner³⁾ und R. Becker⁴⁾] entspricht es, jedem nachwirkenden Bezirk eine individuelle Relaxationszeit oder Zeitkonstante τ zuzuschreiben, in dem Sinne, daß die Rückkehr in die Ruhelage nach vorangegangener Störung exponentiell mit der Zeit erfolgt. Eine genauere physikalische Begründung läßt sich hierfür im magnetischen Falle bislang nicht geben. Bei Vorhandensein von Bezirken aller möglichen Zeitkonstanten mit der relativen Häufigkeit $\varphi(\tau)$ ⁵⁾ beobachtet man die Superposition ihrer Wirkungen. Unseren Ausschaltversuch hat man daher so darzustellen

$$B_n(t) = \beta \cdot \psi_\infty(t) = \beta \cdot \int_0^\infty \varphi(\tau) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \cdot d\tau.$$

$\psi_\infty(t)$, die Abkürzung für den Integralausdruck, nennen wir die Nachwirkungsfunktion. Für $\varphi(\tau)$ gilt die Normierungsbedingung

$$\int_0^\infty \varphi(\tau) \cdot d\tau = 1, \text{ so daß } \beta \text{ den Gesamtbetrag der Nachwirkung, } B_n(t=0),$$

bedeutet. Wie R. Becker⁴⁾ in der elastischen Nachwirkungstheorie ausführt, kann man dort durch eine schematische Beschränkung der Zeitkonstanten auf ein Intervall von τ_{\min} bis τ_{\max} mittels der Verteilungsfunktion $\varphi(\tau) = \frac{1}{\tau \cdot \ln \frac{\tau_{\max}}{\tau_{\min}}}$ gültig für $\tau_{\min} \leq \tau \leq \tau_{\max}$, sonst

$\varphi(\tau) = 0$, die Beobachtung oft befriedigend wiedergeben. Es zeigt sich nun, daß dies auch in unserem Falle gelingt. Man hat bei dieser speziellen Verteilungsfunktion

$$B_n(t) = \beta \frac{1}{\ln \frac{\tau_{\max}}{\tau_{\min}}} \left[Ei\left(-\frac{t}{\tau_{\min}}\right) - Ei\left(-\frac{t}{\tau_{\max}}\right) \right].$$

1) I. Klemenčič, Wied. Ann. **62**. S. 68. 1897.

2) E. Wiechert, Wied. Ann. **50**. S. 335. 1893.

3) K. W. Wagner, Ann. d. Phys. **40**. S. 817. 1913.

4) R. Becker, Ztschr. f. Phys. **33**. S. 185. 1925.

5) Eine Verwechslung mit der Größe φ aus Ziff. 2 ist wohl nicht zu befürchten.

Mit den 3 Konstanten β , τ_{\max} und τ_{\min} können wir die Formel der Beobachtung anpassen. β wird durch Extrapolation der gemessenen Kurve bis $t = 0$ ermittelt. τ_{\max} und τ_{\min} findet man dann durch Probieren auf graphischem Wege. Im logarithmischen Zeitmaß hängt die Kurvenform nur von $\frac{\tau_{\max}}{\tau_{\min}}$ ab, allerdings verhältnismäßig schwach, so daß die Bestimmung dieses Verhältnisses aus einer gegebenen Kurve relativ unscharf ist.

τ_{\max} , die obere Grenze der Zeitkonstanten, liegt stets am unteren Ende der Nachwirkungskurven, wie es aus den früheren Abbildungen hervorgeht.

Für die am unterteilten Stab erhaltenen Kurven findet man bei $-12,6^\circ \text{C}$ und $-5,8^\circ \text{C}$ $\frac{\tau_{\max}}{\tau_{\min}} = 17-20$, bei $55,5^\circ \text{C}$ $\frac{\tau_{\max}}{\tau_{\min}} = 15-18$.

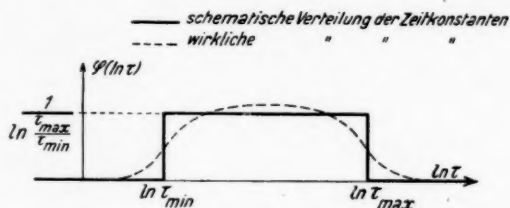


Abb. 9. Schema der Verteilungsfunktion

Die Messung am Ringkern bei $55,1^\circ \text{C}$ wird sehr gut dargestellt durch $\frac{\tau_{\max}}{\tau_{\min}} = 28-30$, wie die in Abb. 8 durch \square bezeichneten Punkte beweisen, die einem $\frac{\tau_{\max}}{\tau_{\min}} = 29$ entsprechen. Die eben angegebenen Zahlen sind so gewählt, daß die mit ihnen berechneten Kurven die beobachtete zwischen sich einschließen.

Unsere Verteilungsfunktion

$$\varphi(\tau) d\tau = \frac{d(\ln \tau)}{\ln \frac{\tau_{\max}}{\tau_{\min}}} \text{ für } \tau_{\min} \leq \tau \leq \tau_{\max}, \text{ sonst } = 0,$$

bildet über der logarithmischen Zeitachse aufgetragen ein Rechteck (Abb. 9), welches die wirkliche, irgendwie abgerundete Verteilung — gestrichelte Kurve — approximiert. Der Temperatureffekt besteht nun darin, daß diese Verteilungskurve ohne wesentliche Deformation mit steigender Temperatur sich nach links verschiebt. Alle Zeit-

konstanten der Bezirke werden nach Maßgabe des Boltzmannfaktors $e^{-\frac{\Theta}{T}}$ verkleinert, bei Zimmertemperatur um den Faktor 3,2 pro 10^0 Temperaturerhöhung.

Die eben dargelegte starke Temperaturabhängigkeit widerspricht jedem Versuch einer Erklärung der Nachwirkung durch Wirbelströme, auch in der verfeinerten Form als Wirbelstrom in Mischkörpern mit örtlich stark

variabler Permeabilität, wie sie von R. Goldschmidt¹⁾ ausgeführt wurde. Das Auftreten des

Boltzmannfaktors $e^{-\frac{\Theta}{T}}$ scheint vielmehr darauf hinzuweisen, daß die hier beobachtete Nachwirkung in thermodynamischen Schwankungserscheinungen ihre physikalische Ursache hat, vielleicht durch Kopplung über die Magnetostraktion mit plastischen Fließvorgängen. Der Wert von Θ entspricht einer Art Aktivierungsenergie von ungefähr 1 e-Volt. In dieser Größenordnung liegen auch die für die Diffusion und für das plastische Fließen²⁾ in Metallen maßgeblichen Energien.

7. Abhängigkeit der Nachwirkung von der Feldstärke

Bei konstanter Temperatur wächst die Nachwirkung naturge-

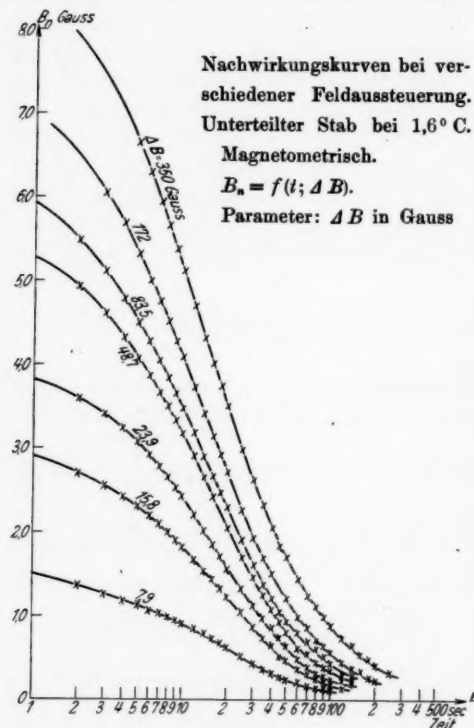


Abb. 10

mäß mit dem ausgeschalteten Induktionssprung ΔB . Abb. 10 zeigt einige, magnetometrisch am unterteilten Stab bei $1,6^\circ \text{C}$ erhaltene Nachwirkungskurven bei verschiedenen Feldern. ΔB ist im einzelnen als Parameter vermerkt. Die Temperatur von $1,6^\circ \text{C}$ wurde gewählt, um die Korrektur wegen der Trägheit des Magnetometers vernach-

1) R. Goldschmidt, Ztschr. f. techn. Phys. 11. S. 534. 1932.

2) R. Becker, Phys. Ztschr. 26. S. 919. 1925.

lässigen zu können. Für kleine Induktionen unterscheiden sich die Nachwirkungskurven voneinander nur um einen konstanten Faktor in der Ordinate, also nur in β , nicht in τ_{\max} und τ_{\min} . Bei größerer Aussteuerung erkennt man ein relativ stärkeres Anwachsen der Bezirke mit großer Zeitkonstante.

Bei Erhöhung der Temperatur rückt die Kurvenschar als Ganzes in Gebiete kleinerer Zeiten, wie aus den ballistischen Messungen am Ringkern bei 55° C hervorgeht: Abb. 11.

Alle Einzelheiten des magnetometrischen Bildes bei 1,6° C sind bei rund 450mal kleineren Zeiten wiederzufinden. Die Intensität der Nachwirkung war beim Ringkern — wenn man die höhere Temperatur beachtet — erheblich größer als beim Stab. Sie hängt eben stark von der Vorbehandlung ab und auch noch von der Alterung des Materials nach dem Glühen.

Aus den letzten beiden Meßreihen wurde der Gesamtbetrag β und die relative Größe der Nachwirkung $\beta/\Delta B$ in Prozenten ermittelt und in Abb. 12 als

Funktion von ΔB aufgetragen. β steigt anfangs linear mit ΔB d. h. linear mit dem Felde an, um später immer schwächer weiterzuwachsen. Dem entspricht das ausgeprägte Maximum der relativen Nachwirkung $\beta/\Delta B$ von über 30% bei den kleinsten Feldern.

Es wurden am massiven Stab auch Nachwirkungen beim Einschalten beobachtet. Für kleine Felder ergaben sich die gleichen Verhältnisse wie beim Ausschalten. Bei großer Aussteuerung wurde

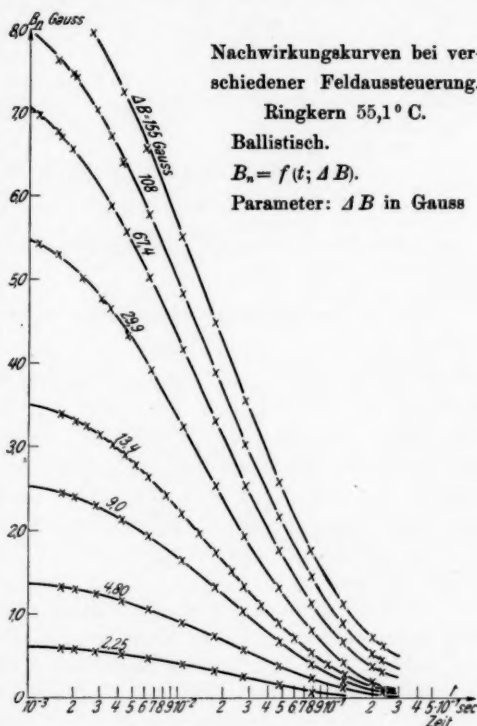


Abb. 11

die Messung zwecklos wegen der durch Joulsche Wärme verursachten Inkonzanz des Magnetisierungsstromes.

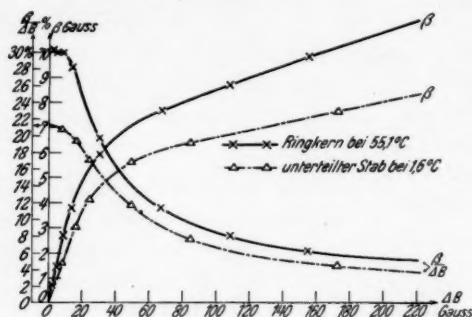


Abb. 12. Die Feldabhängigkeit der Nachwirkung.

β absoluter und $\frac{\beta}{\Delta B}$ relativer Betrag der Nachwirkung

8. Das Superpositionsprinzip bei der Nachwirkung

Ewing¹⁾ und nach ihm auch andere der älteren Forscher beobachteten eine starke Abhängigkeit der Nachwirkung beim Abschalten eines Feldes von der Dauer der vorangegangenen Magnetisierung. Dagegen fand Preisach²⁾ neuerdings keinen solchen Effekt und schloß daraus die Ungültigkeit des Superpositionsprinzips. Wegen der grundsätzlichen Bedeutung desselben für die Theorie seien im folgenden einige magnetometrische Beobachtungen erörtert, die die Gültigkeit dieses Prinzips für den hier beschriebenen Fall zeigen werden.

Zunächst konnte der eben erwähnte Ewingsche Befund wieder-gewonnen werden. Abb. 13 zeigt ein Beispiel am unterteilten Stab bei 0,3° C. Die Hysteresisschleife mit $\Delta B = 80$ Gauss lag unsymmetrisch zum Nullpunkt der B - H -Ebene, weil der Strom ohne Kommutierung ein- und ausgeschaltet wurde. Das Feld wurde ϑ Sek. eingeschaltet und nach dem Ausschalten die Nachwirkung registriert. Die Zeit zählt vom Moment des Ausschaltens ab. Die Nachwirkung steigt anfangs proportional mit ϑ und strebt später asymptotisch gegen die Grenzkurve für $\vartheta = \infty$. Weiter bemerkt man mit wachsendem ϑ relativ mehr Bezirke mit großen Zeitkonstanten auftauchen als mit kleinen.

1) Vgl. J. A. Ewing, a. a. O.

2) F. Preisach, Ztschr. f. Phys. **94**. S. 277. 1935.

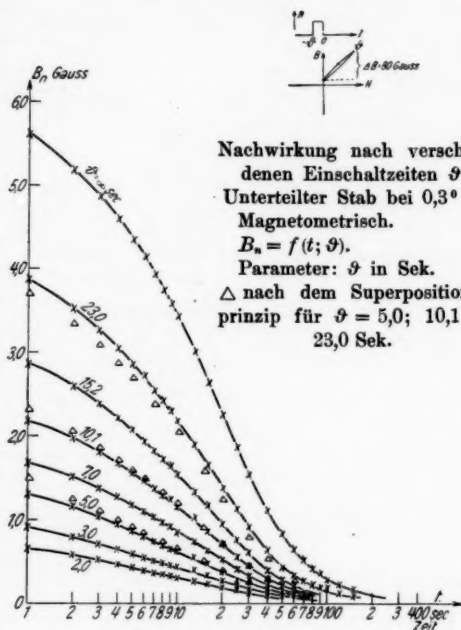
Bei angelegtem Felde entsteht natürlich auch eine Nachwirkung an der oberen Schleifenspitze. Deren Verlauf ist bis auf das Vorzeichen durch die Kurve für $\vartheta = \infty$ gegeben. Beim Ausschalten erhält man etwa die Nachwirkung wieder, die während der Einschaltzeit ϑ bereits abgelaufen war. Will man also den größtmöglichen Effekt erhalten, so muß man stets vor der Messung das Abklingen der von den vorangegangenen Schaltvorgängen erzeugten Nachwirkung abwarten.

In Abb. 14 ist die Nachwirkung zu einer bestimmten Zeit $t_0 = 5$ und 20 Sek. als Funktion von ϑ aufgetragen, wobei der Grenzwert für $\vartheta = \infty$

gleich 100% gesetzt ist. Auch dieses Anwachsen mit ϑ wird durch eine Temperaturerhöhung beschleunigt. Das zeigt die eingetragene Kurve für 18,8° C. Ihre Punkte

entsprechen einer Nachwirkung nach 3 Sek. mit wieder auf 100% normiertem Maximalwert. Der Vorgang läuft bei 18,8° C rund 10mal schneller ab als bei 0,3° C. Es steht dies im Einklang mit unseren früheren Feststellungen, wonach bei obiger Temperaturerhöhung alle Geschwindigkeiten sich mit $e^{\frac{18,5 \cdot 10^4}{273 \cdot 292}} = 10$ multiplizieren müssen.

Die eben betrachtete Abhängigkeit von der Schaltdauer ϑ , besonders das anfängliche zeitproportionale Anwachsen, bestätigt die Gültigkeit des Überlagerungsprinzips. Im folgenden mögen noch einige Belege hierfür erbracht werden.



Nachwirkung nach verschiedenen Einschaltzeiten ϑ .
Unterteilter Stab bei 0,3° C.
Magnetometrisch.
 $B_n = f(t; \vartheta)$.
Parameter: ϑ in Sek.
 Δ nach dem Superpositionsprinzip für $\vartheta = 5,0; 10,1$ u. 23,0 Sek.

Abb. 13

Faßt man die Feldwirkung von $t = -\vartheta$ bis $t = 0$ in Abb. 13 als eine Überlagerung zweier Felder auf: das eine von $t = -\infty$ bis $t = 0$ und das andere mit umgekehrtem Vorzeichen von $t = -\infty$

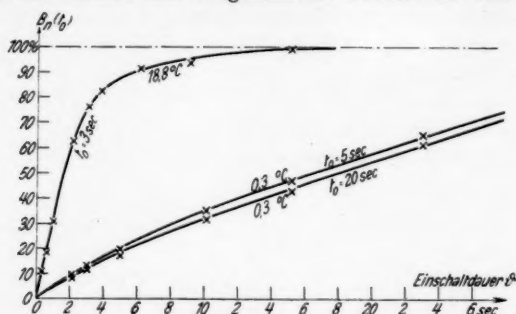


Abb. 14. Nachwirkung bei einer bestimmten Zeit t_0 als Funktion der Einschaltdauer ϑ (magnetometrisch am unterteilten Stab)

bis $t = -\vartheta$, so ist als Nachwirkungsfunktion bei ϑ Sek. Einschaltdauer zu erwarten

$$\psi_{\vartheta}(t) = \psi_{\infty}(t) - \psi_{\infty}(t + \vartheta).$$

Die Differenzbildung gibt für $\vartheta = 5, 10$ und 23 Sek. die in

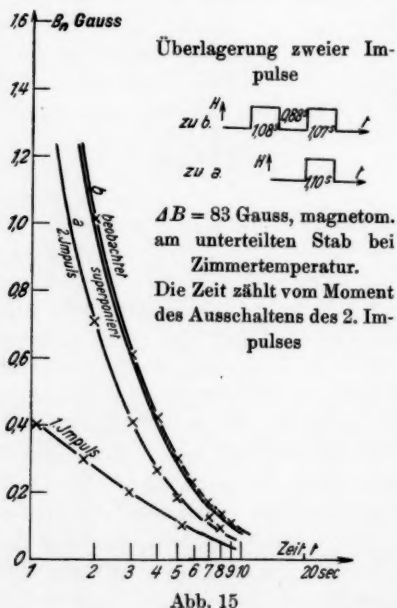


Abb. 15

Abb. 13 durch Dreiecke bezeichneten Punkte. Sie fallen in die Nähe der beobachteten Kurven für $\vartheta = 5, 10$ und 23 Sek., auf denen sie theoretisch liegen sollten.

Zur weiteren Prüfung des Superpositionsprinzips wurde eine Überlagerung von zwei hintereinander erfolgten Feldimpulsen gleichen Vorzeichens betrachtet: Abb. 15. Es wurden zwei gleiche Impulse von je rund 1 Sek., getrennt durch 1 Sek. Pause, gegeben und die Nachwirkung gemessen: Kurve „beobachtet“. Außerdem wurde die Nachwirkung bei einem einzigen Impuls der gleichen Dauer wie oben aufgenommen: „2. Impuls“. Die Nach-

wirkung vom 1. Impuls allein ergibt sich hieraus durch eine punktweise Verschiebung um eine entsprechende Zeit nach links. Die superponierte Kurve stimmt innerhalb der Versuchsfehler mit der direkten Beobachtung überein.

Besonders merkwürdige Erscheinungen ergeben sich bei der Überlagerung von zwei Feldern entgegengesetzten Vorzeichens, was

wohl zuerst von A. Mitkevitch¹⁾ bei ballistischen Messungen bemerkt und als „anomale“ Nachwirkung bezeichnet wurde. Wir stellen folgenden Versuch an: auf einer zentrierten Hysteresisschleife warten wir an der oberen Spitze so lange, bis die Einschalt-nachwirkung verklungen ist. Wir kommutieren dann das Feld. Nach ϑ Sek. schalten wir es ab und beobachten — also bei der unteren Remanenz — die Nachwirkung. Bei geeigneter Wahl von ϑ nimmt dann die Magnetisierung in den ersten Sekunden zu, wird darauf scheinbar

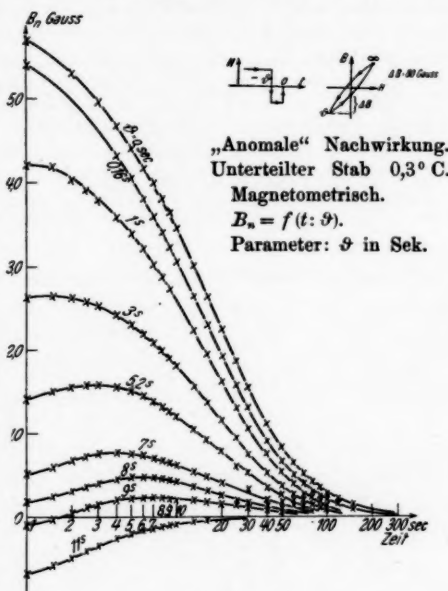


Abb. 16

konstant, um im weiteren Verlauf abzunehmen. Abb. 16 zeigt eine Reihe von magnetometrischen Aufnahmen „anomalere“ Nachwirkung am unterteilten Stab bei $0,3^{\circ}\text{C}$ mit $\Delta B = 80$ Gauss. Rechts oben in der Abbildung ist nochmals der Schaltvorgang dargestellt. Die Zeit zählt vom Moment des Abschaltens des kommutierten Feldes. An den Kurven ist die Schaltdauer ϑ in Sekunden vermerkt. Für die Kurve $\vartheta = 0$ Sek. ist die einfache Ausschalt-nachwirkung am oberen Remanenzpunkt gezeichnet. Mit wachsendem ϑ zerstört das negative Feld immer mehr die normale Nachwirkung. Von $\vartheta = 5,2$ bis 9 Sek. erscheint deutlich der „anomale“ Effekt. Es erfolgt in den ersten Sekunden eine Zunahme der Magnetisierung. Hier über-

1) Journ. d. Physique, Radium. S. 133. März 1936.

wiegt noch die Wirkung des vorangegangenen negativen Feldes, welche aber bald abklingt. Nach einiger Zeit bleiben nur noch die Bezirke mit großen Zeitkonstanten übrig, die während der kurzen Dauer des negativen Feldes nicht ummagnetisiert wurden und ihre normale Nachwirkung nun zu Ende führen. Für noch größere ϑ werden alle Bezirke ummagnetisiert und die Nachwirkung wird dann wieder „normal“.

Diese merkwürdigen Vorgänge sind, wenigstens qualitativ, auf Grund des Superpositionsprinzips verständlich. Denn faßt man die beobachtete Nachwirkung als Überlagerung der Wirkung des positiven Feldes von $t = -\infty$ bis $t = -\vartheta$ und der des negativen von $t = -\vartheta$ bis $t = 0$ auf, so hat man

$$\psi_{\text{anom.}}(t) = \psi_{\infty}(t + \vartheta) - \psi_{\vartheta}(t) = 2\psi_{\infty}(t + \vartheta) - \psi_{\infty}(t),$$

(das letztere wegen der früheren Beziehung zwischen ψ_{∞} und ψ_{ϑ}). Die beiden Anteile rechts sind uns aus Abb. 13 bekannt. Die Differenzbildung ergibt in der Tat ein An- und Absteigen der Nachwirkung. Dabei ist es wesentlich, daß die Nachwirkungskurve nicht durch eine einzige Exponentialfunktion darstellbar ist. Denn $\psi_{\infty}(t)$ muß mindestens eine Summe aus zwei verschiedenen e -Funktionen sein, damit die Ableitung von $\psi_{\text{anom.}}$ das Vorzeichen wechseln kann. An den gemessenen Kurven ist die obige Beziehung nur qualitativ erfüllt, aber immerhin ist sie in der Größenordnung richtig. Wahrscheinlich war das benutzte Feld zu groß, bei wesentlich kleineren Feldern wäre aber der an sich schon kleine Effekt in den Störungen untergegangen.

Auf eines sei noch besonders hingewiesen. Wie die Aufnahme für $\vartheta = 0,16$ Sek. und auch sonst der allgemeine Verlauf der übrigen Kurven mit ϑ beweist, ist die Annahme berechtigt, daß man für $\vartheta \rightarrow 0$ am unteren Remanenzpunkt die gesamte, bei der oberen Remanenz meßbare gewöhnliche Ausschaltnachwirkung erhält. Das bedeutet, daß ein hinreichend kurzer negativer Feldstoß die Nachwirkung überhaupt nicht beeinträchtigt, obgleich man dadurch an eine ganz andere Stelle der Hysteresisschleife gelangt. Dies beweist die völlige Unabhängigkeit der nachwirkenden Bezirke von den Hysteresebzirken, ein Argument gegen die Erklärung der — zumindest hier beobachteten — Nachwirkung durch verspätet umklappende Hysteresebzirke, wie sie von Preisach¹⁾ vorgeschlagen wurde.

Andererseits besteht aber kein Zweifel, daß der letztere Vorgang bei der Nachwirkung überhaupt vorkommt. Es konnte an den oben

1) F. Preisach, Ztschr. f. Phys. 94. S. 277. 1935.

untersuchten Bändern festgestellt werden, daß während der Nachwirkung bei guter Verstärkung Barkhausengeräusche zu hören sind. Nur scheint dies in unserem Fall eine Nebenerscheinung zu sein, die nur einen verschwindenden Bruchteil des gesamten Effektes ausmacht.

Bezüglich der von Preisach festgestellten Ungültigkeit des Superpositionsprinzips (Preisach fand Unabhängigkeit von ϑ) liegt es vom Standpunkt der vorliegenden Versuche nahe, anzunehmen, daß seine Schaltzeiten $\vartheta = 0,14$ und $0,65$ Sek. bei seinem Material bei Zimmertemperatur zu lang waren, um eine ϑ -Abhängigkeit zu ergeben. Möglich ist es auch, daß die von Preisach und die von uns beobachtete Nachwirkung physikalisch verschiedene Ursachen haben, wofür schon die ganz andere Größenordnung unseres Effektes ein Beleg sein kann. Eine magnetometrische Untersuchung des von ihm benutzten Materials, 40% Ni + 60% Fe, zeigte zwischen 0 und 100° auch nach einer Glühbehandlung keine sicher meßbare langzeitliche Nachwirkung.

9. Einfluß plastischer Deformationen auf die Nachwirkung

Plastische Deformationen pflegen einen großen Einfluß auf magnetische Eigenschaften zu haben. Um speziell die Nachwirkung daraufhin zu untersuchen, wurde ein Stab aus Carbyloisen genau wie die übrigen Proben thermisch vorbehandelt und magnetometrisch untersucht. Die Nachwirkung war von etwa der gleichen Größe wie bei dem früheren massiven Zylinder. Nun wurde der Stab in einer Zerreißmaschine so lange gereckt, bis nach Beendigung des Fließens an der Streckgrenze der Spannungsanstieg gerade wieder einsetzte. Die Dehnung betrug $2,9\%$. Die Stabenden wurden etwa 3 cm vor den Einspannstellen vorsichtig abgestochen, damit in dem untersuchten Teil eine gleichmäßige plastische Verformung angenommen werden konnte. Die zweite Messung ergab folgendes Resultat:

Die Verformung setzte die Intensität der Nachwirkung herab, und zwar bei großen Feldern weniger als bei kleinen, nämlich bei $\Delta B = 700$ Gauss auf $\frac{1}{6}$ des Wertes am ungereckten Stab, bei 50 Gauss auf $\frac{1}{7}$ und bei ganz schwachen Feldern auf rund $\frac{1}{8}$. Das steile Maximum der prozentischen Nachwirkung $\beta/\Delta B$ bei $\Delta B \approx 0$ wurde also stark abgeflacht. Die für den Temperatureffekt charakteristische Konstante Θ blieb sich etwa gleich. Eine wesentliche Änderung der Verteilungsfunktion und der Absolutwerte der Zeitkonstanten war nicht festzustellen. Stärkere Verformungen setzen die Nachwirkung immer weiter herab. Bei kalt gezogenem oder gewalztem Carbyloisen war sie mit unserem Magnetometer nicht mehr festzustellen.

10. Folgerungen für Verlustwinkelmessungen¹⁾

Es werde zum Schluß einige auf Wechselstromversuche bezügliche Folgerungen diskutiert, welche die formale Nachwirkungstheorie aus den vorliegenden Versuchen abzuleiten gestattet.

Wir denken uns schematisch — unter Vernachlässigung der Hysterese — das Material aus nachwirkenden und reversibel-trägheitslosen Bezirken aufgebaut. Die statische Hysteresiskurve ist dann eine Doppelgerade:

$$B = \mu_0(1 + \gamma)H.$$

$\mu_0 H$ ist der von trägheitslosen und $\gamma \cdot \mu_0 \cdot H$ der von den nachwirkenden Bezirken herrührende Anteil in B , d. h. unser früheres β .

Es ist $\frac{\beta}{dB} = \frac{\gamma}{1 + \gamma}$.

Der im Wechselfeld der Kreisfrequenz ω zu erwartende Verlustwinkel ε und die Permeabilität μ folgen leicht durch formale Übertragung²⁾ der bei der elastischen³⁾ und dielektrischen⁴⁾ Nachwirkung bewährten Differentialgleichungen auf unseren Fall. Die Brücke zu den Schaltversuchen schlägt dabei die Verteilungsfunktion der Zeitkonstanten $\varphi(\tau)$, für welche wir die in Ziffer 6 aus statischen Messungen abgeleitete Form einzusetzen haben. Eine einfache Rechnung ergibt dann:

$$\frac{\mu}{\mu_0} = 1 + \gamma \cdot \left[1 - \frac{1}{2 \cdot \ln \frac{\tau_{\max}}{\tau_{\min}}} \cdot \ln \frac{1 + (\omega \tau_{\max})^2}{1 + (\omega \tau_{\min})^2} \right],$$

$$\operatorname{tg} \varepsilon = \frac{\mu_0 \cdot \gamma}{\mu \cdot \ln \frac{\tau_{\max}}{\tau_{\min}}} \cdot \operatorname{arctg} \frac{\left(\sqrt{\frac{\tau_{\max}}{\tau_{\min}}} - \sqrt{\frac{\tau_{\min}}{\tau_{\max}}} \right) \cdot \frac{\omega}{\omega_r}}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_r} \right)^2}.$$

Hier bedeutet $\omega_r = \frac{1}{\sqrt{\tau_{\max} \cdot \tau_{\min}}}$ die Kreisfrequenz, bei der ungefähr das Maximum des Verlustwinkels liegt. Im Falle $\frac{\tau_{\max}}{\tau_{\min}} \gg 1$ wird für $\omega_1 = \frac{1}{\tau_{\min}}$ und $\omega_2 = \frac{1}{\tau_{\max}}$: $\operatorname{tg} \varepsilon = \frac{1}{2} (\operatorname{tg} \varepsilon)_{\max}$. Die „Halb-

1) Um den Einfluß des hier bei *statischen* Messungen gefundenen Temperatureffektes auf den Verlustwinkel festzustellen, wurden (mangels eigener Apparate) auf Veranlassung von Herrn Prof. R. Becker im Zentrallaboratorium der Siemens & Halske A.G. von Herrn Dr. H. Schulze Parallelversuche mit Wechselstrom ausgeführt. In der Tat ergaben Verlustmessungen an genau wie die unsrigen thermisch vorbehandelten Bändern aus Carbonsyleisen — so weit es überhaupt zu erwarten war — quantitativ das im folgenden angegebene Verhalten. Die Ergebnisse werden demnächst in dieser Zeitschrift erscheinen.

2) H. Jordan, a. a. O.

3) E. Wiechert, a. a. O.; R. Becker, a. a. O.

4) K. W. Wagner, a. a. O.

wertsbreite“ der glockenförmigen Kurve $\operatorname{tg} \varepsilon = f(\ln \omega)$ wird also bestimmt durch $\frac{\omega_1}{\omega_2} = \frac{\tau_{\max}}{\tau_{\min}}$.

Unter Zugrundelegung der Messungen am Ringkern bei $55,1^\circ \text{C}$ sind in Abb. 17 für $\Delta B \rightarrow 0$ die übliche Jordansche Verlustziffer $N^0_{/00} = 2 \cdot \pi \cdot 10^3 \cdot \operatorname{tg} \varepsilon$ und μ/μ_0 als Funktion von $\log 1/\omega$ aufgetragen. Die benutzten Zahlenwerte sind:

$$\lim_{\Delta B \rightarrow 0} \frac{\beta}{\Delta B} = 0,30;$$

$$\tau_{\max} = 0,143 \text{ sec}$$

und

$$\frac{\tau_{\max}}{\tau_{\min}} = 29.$$

Die Nachwirkungskurve für $55,1^\circ \text{C}$ aus Abb. 8

ist (mit passendem Ordinatenmaßstab) zum Vergleich mitgezeichnet.

Wie aus der Abb. 17 ersichtlich, ist eine starke Frequenzabhängigkeit des Verlustwinkels zu erwarten mit einem Maximum von über $N = 800\%$ bei etwa $\omega = 50 \text{ sec}^{-1}$, also bei rund 8 Hz. Bei Übergang zu höheren oder tieferen Frequenzen verschwindet $\operatorname{tg} \varepsilon$ allmählich, da dann immer weniger nachwirkende Bezirke den schnellen Schwingungen folgen oder im anderen Fall immer mehr dem Wechselfeld nachkommen. Dem entspricht auch der Anstieg der Permeabilität mit abnehmender Frequenz.

Es ist weiter von Interesse, den Temperatureffekt näher zu betrachten, der im wesentlichen eine Verschiebung des gesamten Kurvenbildes der Abb. 17 entlang der Frequenzskala bewirkt. Die Frequenz des Maximums $\omega_m(T)$ beider Temperatur T wird dabei, bezogen auf die Ausgangstemperatur T_a , gegeben durch

$$\ln \frac{\omega_m(T)}{\omega_m(T_a)} = \frac{\Theta}{T_a} - \frac{\Theta}{T}.$$

Nehmen wir aus Abb. 17 bei $55,1^\circ \text{C}$ $\omega_m(T_a) = 50 \text{ sec}^{-1}$ an, so gilt¹⁾

$$\ln \omega_m(T) = 34,8 - \frac{10300}{T},$$

ein Ausdruck, der auch aus $\omega_m \approx (\tau_{\max} \cdot \tau_{\min})^{-\frac{1}{2}}$ folgt.

1) *Anm. b. d. Korr.*: Die Verlustmessungen von Dr. H. Schulze ergaben in genügender Übereinstimmung mit dem vorliegenden Ergebnis: $\ln \omega_m(T) = 34,7 - \frac{10600}{T}$. Auch die absolute Größe der Verluste und die Halbwertsbreite der Verlustkurven entsprechen durchaus unserer Erwartung.

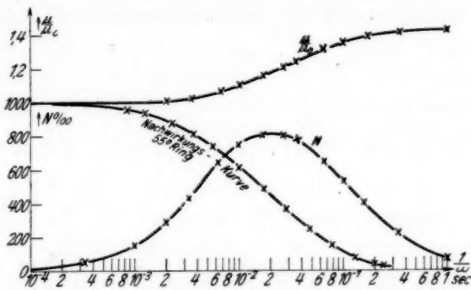


Abb. 17. Nachwirkungsverlust und Permeabilität als Funktion der reziproken Kreisfrequenz. Ringkern bei 55°C (x berechnet)

Der Verlustwinkel bei einer festen Frequenz ω_0 hat als Funktion der Temperatur aufgetragen ein ziemlich scharfes, einer Resonanzkurve ähnliches Maximum, wie aus der für $\omega_0 = 50 \text{ sec}^{-1}$ errechneten Abb. 18 hervorgeht. Die Halbwertsbreite über der T -Achse ist — abgesehen von der T -Abhängigkeit von β — wieder durch τ_{\max}/τ_{\min} bestimmt. Für die Halbwertstemperaturen T_1 und T_2 ($< T_1$), definiert nach $\text{tg } \varepsilon(T_{1,2}) = \frac{1}{2}(\text{tg } \varepsilon)_{\max}$, gilt im Fall $\frac{\tau_{\max}}{\tau_{\min}} \gg 1$ die Beziehung

$\ln \frac{\tau_{\max}}{\tau_{\min}} = \Theta \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$. Bei unserem Material ist die Halbwertsbreite etwa 40° C . Mit steigender Meßfrequenz ω_0 verschiebt sich

die Kurve nach höheren Temperaturen. Dabei wird das Maximum etwa proportional zu β immer niedriger und die Halbwertsbreite etwa proportional zu $T_1 \cdot T_2$ größer.

Für die meßtechnisch bequeme Frequenz von $\frac{\omega}{2\pi} = 1000 \text{ Hz}$ ist das Maximum bei etwa 120° C zu erwarten. Bei Zimmertemperatur rückt es nach ganz tiefen Frequenzen, bei 20° C wäre $\omega_m = 1 \text{ sec}^{-1}$. In diesem Gebiet hat P. C. Hermann¹⁾ an einem unlegierten Eisenblech extrem große Verlustwinkel beobachtet, wobei das Maximum bei $\omega_m \approx 1 \text{ sec}^{-1}$

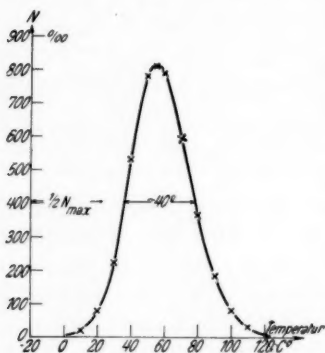


Abb. 18.

Verlustziffer N bei $\omega_0 = 50 \text{ sec}^{-1}$ als Funktion der Temperatur (\times berechnet)

anzunehmen ist. Die Verlustwerte und der Frequenzbereich des Abfalls sind auch größenordnungsmäßig dieselben wie hier. Es handelt sich also vielleicht um den gleichen Effekt.

Übrigens hat auch der von den nachwirkenden Bezirken herführende Anteil der Permeabilität $\Delta\mu = \mu - \mu_0$, für eine bestimmte Frequenz als Funktion der Temperatur aufgetragen, ein Maximum. Steigert man die Temperatur von ganz tiefen Werten kommend, so wird μ zunächst wachsen, weil immer mehr Bezirke dem Felde folgen, später aber überwiegt die Abnahme der Intensität β der Nachwirkung, und μ fällt ab.

Zusammenfassung

An gut geglähtem Carbyonleisen wird eine starke Nachwirkung beobachtet. Es werden drei Proben untersucht: 1. ein massiver Stab, 2. ein Bündel 0,1 mm-Bleche und 3. ein Ringkern aus den gleichen Blechen.

1) P. C. Hermann, Ztschr. f. Phys. 84. S. 565. 1933.

Die Unterteilung des Materials hat keinen Einfluß auf die Nachwirkung. Die Abgrenzung gegen die Wirbelströme gelingt auf verschiedene Weise.

Magnetometrische und ballistische Messungen ergaben:

1. Die Nachwirkung ist für kleine Feldstärken im Gebiet der Rayleighschleifen prozentisch am größten. Für ganz kleine Felder wächst sie linear mit der Aussteuerung an.

2. Analytisch kann die Nachwirkungskurve gut als Differenz zweier Ei-Funktionen dargestellt werden. Im mittleren Teil existiert ein mehr oder weniger weites Gebiet, in dem die Zeitabhängigkeit logarithmisch verläuft.

3. Für kleine Felder gilt das Superpositionsprinzip. Die Ausschaltachwirkung ist abhängig von der Dauer der vorangegangenen Feldwirkung. Bei Überlagerung entgegengesetzter Felder kann unter gewissen Bedingungen eine „anomale“ Nachwirkung auftreten.

4. Die nachwirkenden Bezirke sind unabhängig von den Hysteresen-Bezirken.

5. Bei Temperaturerhöhung von T_0 auf T multiplizieren sich alle Geschwindigkeiten mit dem Faktor $e^{-\Theta \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}$, wo $\Theta = 10^\circ \text{Grad}$, bei Zimmertemperatur also mit dem Faktor 3,2 bei 10°C Temperatursteigerung.

Mit zunehmender Temperatur nimmt die Intensität der Nachwirkung ab.

6. Eine plastische Deformation setzt sie ebenfalls herab.

7. Weiterhin vermindert sie sich im Laufe der Zeit nach dem Glühen des Materials.

8. Einige auf Wechselstromversuche bezügliche Folgerungen ergaben genügende Übereinstimmung mit direkten Messungen von anderer Seite.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für theoretische Physik an der Technischen Hochschule Berlin ausgeführt. Herrn Prof. Dr. R. Becker danke ich sehr herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für sein lebhaftes und förderndes Interesse an ihrem Fortgange. Herrn Prof. Dr. H. Hanemann und Herrn Dipl.-Ing. M. Kersten möchte ich für die Überlassung von Material, Herrn Dr. H. Schulze für die Mitteilung der Ergebnisse seiner Messungen bestens danken.

Göttingen, Institut für theoretische Physik.

(Eingegangen 28. April 1937)

Aufbau und Wirkungsweise leuchtfähiger Zinksulfide und anderer Luminophore

Von N. Riehl

(Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Auer-Gesellschaft, Berlin)

(Mit 6 Abbildungen)

Einleitung

Die vorliegende Arbeit ist ein Bericht über Ergebnisse experimenteller und theoretischer Art auf dem Gebiete der Lumineszenzstoffe, insbesondere der Zinksulfide. Das lumineszenzfähige Zinksulfid hat in den letzten Jahren eine recht ausgedehnte technische Anwendung gefunden¹⁾ (in Lichttechnik, Röntgentechnik, Fernsehtechnik usw.). Die Beschäftigung mit der Technik dieses Luminophors brachte auch eine weitgehende wissenschaftliche Erforschung seiner Eigenschaften mit sich. Man kann sogar behaupten, daß heute die lumineszierenden Zinksulfide und Zink-Cadmiumsulfide die bestuntersuchte Luminophorgruppe sind, wenn auch die Ergebnisse dieser Untersuchungen größtenteils nicht veröffentlicht sind.

Die Untersuchung des Zinksulfids ist insofern besonders interessant, als dieser Phosphor einerseits zahlreiche typische Merkmale eines Lenardphosphors aufweist, auf der anderen Seite aber kristallchemisch und chemisch viel einfacher aufgebaut ist als die eigentlichen Lenardphosphore. In letzteren ist stets noch das Schmelzmittel enthalten; überdies stellen sie nicht einmal stöchiometrisch reine Sulfide dar, sondern enthalten aus präparativen Gründen einen hohen Prozentsatz Sulfat. Alle diese Komplikationen sind bei ZnS-Phosphoren nicht vorhanden. Sie entsprechen recht weitgehend der stöchiometrischen Formel ZnS . Ferner besitzen sie ein gut ausgebildetes Kristallgitter, so daß die Deutung der gewonnenen Ergebnisse am Zinksulfid leichter zu geben ist als an den Lenardschen Erdalkalisulfidphosphoren.

Im folgenden soll ein Teil der gewonnenen Ergebnisse, soweit diese wissenschaftlich von Interesse sind, wiedergegeben werden.

Die vorliegende Arbeit stellt ferner auch noch einen weiteren Ausbau der in den letzten Jahren durchgeführten Untersuchungen

1) N. Riehl u. P. M. Wolf, „Das Licht“ 6. S. 41. 1936.

anderer Forscher dar und fußt dabei insbesondere auf den Arbeiten von Schleede, Tiede und Tomaschek.

Lumineszenzfähigkeit des reinen, zusatzfreien Zinksulfids

In Übereinstimmung mit A. Schleede¹⁾ ist auch nach unseren, seit mehreren Jahren bestehenden Beobachtungen bei reinstem, offenbar zusatzfreiem Zinksulfid eine starke blaue Lumineszenz vorhanden. Es konnte in Einklang mit Schleede festgestellt werden, daß — unabhängig von dem Weg der Reinigung — bei allen genügend gut gereinigten geglähten Zinksulfiden die blaue Lumineszenz auftritt. Die Herstellung eines derartig reinen Zinksulfides stößt meistens auf Schwierigkeiten, wenn man sie in laboratoriumsmäßigem Umfange, d. h. mit kleinen Substanzmengen, vornimmt. Leichter gelingt sie, wenn man von Anfang an mit größeren Mengen an Substanz arbeitet, so daß die Möglichkeit einer Verunreinigung aus den Gläsern, aus dem Schmelztiegel usw. verringert ist, da im letzteren Falle die Berührungsfläche zwischen dem Material und der Gefäßwandung (pro Gramm Substanz gerechnet) geringer ist. Es tritt hier der seltene Fall ein, daß die auf technischem Wege gewonnenen Materialien reiner sind als die bei noch so großer Sorgfalt im Laboratorium hergestellten. Hierauf dürfte es wohl zurückzuführen sein, daß die Lumineszenzfähigkeit des reinen, zusatzfreien Zinksulfids jahrelang übersehen wurde.

Unsere Ergebnisse gehen insofern noch über die von A. Schleede mitgeteilten Resultate hinaus, als unter bestimmten Bedingungen auch ein recht merkliches, minutenlang währendes *Nachleuchten* bei den zusatzfreien Zinksulfiden erzielt werden konnte. Dieses Nachleuchten zeigt dieselben Eigenschaften — insbesondere *Temperatur*eigenschaften —, die auch bei der Phosphoreszenz Lenardscher Phosphore auftreten. Die Lichtsumme läßt sich durch Abkühlung einfrieren, durch Wärme wieder austreiben usw. Um sicher zu sein, daß das Nachleuchten nicht doch noch von irgendeiner Verunreinigung herrührt, wurde die Farbe des Nachleuchtens mit der des Leuchtens während der Erregung verglichen. Es konnte an keinem der sehr zahlreichen Präparate auch nur eine geringe Abweichung im Farbton des Leuchtens zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz festgestellt werden, obgleich ja das menschliche Auge für kleine Änderungen des Farbtönen außerordentlich empfindlich ist. Um dieses Ergebnis noch weiter sicherzustellen, wurde auch das Spektrum des Nachleuchtens aufgenommen und mit dem der Fluoreszenz verglichen

1) A. Schleede, Z. angew. Chem. 48. S. 277. 1935.

(vgl. Abb. 1). Auch hier konnte zwischen Nachleuchten und Fluoreszenz nicht der geringste Unterschied festgestellt werden. Es kann also als sichergestellt gelten, daß reinstes Zinksulfid bei entsprechender thermischer Behandlung nicht nur fluoreszenzfähig, sondern auch phosphoreszenzfähig ist und daß die Fluoreszenzbande mit der Phosphoreszenzbande spektral identisch ist.

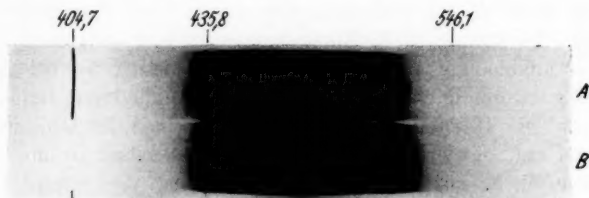


Abb. 1. Spektrum des phosphorogenfreien Zinksulfids während der Erregung (A) und im Nachleuchten (B)

Es liegt hier somit einer der sehr seltenen Fälle vor, wo ein Reinphosphor ein merkliches, über mehrere Minuten dauerndes Nachleuchten aufweist.

Der absolut sichere Beweis dafür, daß das von Schleede und von uns erhaltene reinste Zinksulfid tatsächlich gar keine phosphorogenen Verunreinigungen mehr enthält, ist natürlich nicht ohne weiteres möglich. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß die Reproduzierbarkeit dieses Materials eine außerordentlich gute ist, was dafür spricht, daß nicht Beimengungen für das Zustandekommen der Leuchtfähigkeit verantwortlich zu machen sind. Es müßte denn eine Verunreinigung sein, die nach Art eines Isotops von Anfang an im Zink oder im Schwefel enthalten ist und sämtliche Reaktionen eines dieser beiden Elemente mitmacht. Eine solche Vermutung würde aber kaum haltbar sein.

Deutung der blauen Bande phosphorogenhaltiger Zinksulfide

Die Erkenntnis, daß das phosphorogenfreie Zinksulfid sowohl fluoreszenzfähig, als auch *phosphoreszenzfähig* ist, ermöglicht einen Fortschritt in der Deutung der Spektren zahlreicher phosphorogenhaltiger Zinksulfide. Das Zinksulfid¹⁾ zeigt nämlich bei jedem aktivierenden Metall eine blaue Bande, deren Wellenlängenmaximum zwischen 430 und 460 $m\mu$ liegt (vgl. ZnSMn, ZnSCu, ZnSAg, ZnSPb, ZnSBi und ZnSUR). Nachdem wir wissen, daß das reine Zinksulfid

1) Vgl. Handb. d. Experimental-Physik 22. S. 386—398.

phosphoreszenzfähig ist, und zwar mit einem Wellenlängenmaximum, das gerade bei 430—460 $m\mu$ liegt, ist es naheliegend, anzunehmen, daß auch bei dem phosphorogenhaltigen Zinksulfid die blaue Bande dem Zinksulfid selbst und nicht dem Phosphorogen zuzuschreiben ist. Diese blaue Bande muß, wie in allen einschlägigen Arbeiten betont wird, „herauspräpariert“ werden, d. h. sie tritt besonders intensiv nur bei bestimmten Präparationsbedingungen auf. Dies entspricht aber völlig der Tatsache, daß auch das Eigenleuchten des reinen Zinksulfids nicht unter allen Umständen eintritt, sondern abhängig ist von der thermischen Behandlung des Materials. Nach Schleede ist die Fluoreszenzfähigkeit des reinsten Zinksulfids bei der Temperatur am stärksten, bei der die Hälfte des Gitters bereits in der Wurtzitform und die Hälfte in der Blendeform vorliegt. Eine ähnliche Temperaturabhängigkeit gilt auch für das Nachleuchten des reinen Zinksulfides.

Es mögen noch weitere Beispiele dafür angeführt werden, daß bei einem phosphorogenhaltigen Zinksulfid die blaue Bande auftritt. So konnte z. B. bei einem Zinksulfid, das einen geringen Cadmiumgehalt hatte und mit Kupfer aktiviert war, bei Anregung mit Kathodenstrahlen das Auftreten dieser blauen Bande spektralphotometrisch ermittelt werden¹⁾. — Auch in einer Arbeit von B. Karlik²⁾ wird ein Zinksulfid älterer Provenienz beschrieben, bei dem neben der grünen Bande des Kupfers auch eine blaue Bande, die wir dem reinen Zinksulfid zuschreiben können, auftrat. — Auch an sehr vielen, mit Kupfer aktivierten grünleuchtenden Zinksulfiden eigener Herstellung konnte das Auftreten der blauen Bande festgestellt werden.

Wir haben die Bedingungen für das Auftreten der blauen Eigenbande des Zinksulfides bei Vorhandensein eines Phosphorogens näher untersucht und konnten feststellen, daß die blaue Bande um so stärker ist, je geringer der Gehalt an Kupfer. Setzt man z. B. zu einem extrem gereinigten Zinksulfid etwa nur $\frac{1}{1000000}$ Kupfer zu, so tritt zwar ganz deutlich das grüne Nachleuchten des Kupfers auf, aber das Leuchten während der Erregung ist blau. Mit steigendem Kupfergehalt wird diese kurz nachleuchtende blaue Bande des reinen Zinksulfids immer mehr zurückgedrängt und durch das grüne Leuchten des Kupfers ersetzt. Wir können uns also zusammenfassend von den hier obwaltenden Verhältnissen folgendes Bild machen: Die Lumineszenz des reinen Zinksulfids ist blau; durch

1) M. v. Ardenne, Ztschr. f. techn. Phys. 1935, H. 3, S. 65, Material Nr. 16 der Tabelle.

2) Wien. Ber. d. Akad., Abt. IIa, 139. S. 511. 1930.

steigende Mengen des Phosphorogens wird sie zurückgedrängt, und zwar um so mehr, je größer die Phosphorogenmenge ist. Bei Zinksulfiden mit sehr wenig Phosphorogen tritt die blaue Bande ganz intensiv und auffallend auf, bei mittleren Mengen ist sie nur noch durch Spektralaufnahmen nachweisbar, bei sehr großen Phosphorogenmengen findet man sie nicht mehr. Man kann also sagen, daß die Zentren, die zum blauen Leuchten des zusatzfreien Zinksulfides Veranlassung geben, durch das Phosphorogen ersetzt werden.

Mechanismus des Lumineszenzvorganges beim ZnS

Ort der Erregung

1. Erregung mit α -Strahlen

Im Jahre 1931 fanden Wolf und Riehl¹⁾, daß bei Erregung der Zinksulfide (ZnSCu) mit α -Strahlen etwa 80% der α -Strahlenenergie in Licht umgesetzt werden. Das bedeutet, daß ein α -Teilchen durchschnittlicher Reichweite etwa $2,5 \cdot 10^6$ Lichtquanten erzeugt. Nimmt man an, daß es die Kupferatome sind, die die Anregungsenergie aufnehmen, so bedeutet das obige Ergebnis, daß ein α -Strahl auf seiner Bahn innerhalb des Zinksulfids $2,5 \cdot 10^6$ oder $1,25 \cdot 10^6$ Kupferatome erregt (je nachdem, ob pro Kupferatom 1 oder 2 Lichtquanten emittiert werden). Da man die Reichweite des α -Teilchens innerhalb des ZnS kennt (sie beträgt etwa 30μ) und auch die Zahl der Kupferatome pro Zentimeter innerhalb des ZnS bekannt ist, so kann man den Durchmesser des leuchtenden „Tunnels“ ausrechnen, den der α -Strahl innerhalb des ZnS erzeugt. So gelangt man zu dem Resultat, daß der Radius dieses „Tunnels“ $0,4 \mu$ betragen müßte, d. h. also, daß der α -Strahl auf eine Entfernung von $0,4 \mu$ imstande sein müßte, ein Kupferatom noch anzuregen, daß er also über 1000 Netzebenenabstände hinweg ein Kupferatom zur Erregung bringen kann. Dies ist aber ein völlig indiskutables Resultat. Daß eine derartige Fernwirkung stattfindet, ist auf keinen Fall möglich. Also ist auch die Annahme falsch, daß ein α -Strahl die Kupferatome unmittelbar anzuregen vermag. — Zu einem brauchbaren Wirkungsradius gelangen wir aber sofort, wenn wir annehmen, daß der α -Strahl nicht jedes Kupferatom, sondern jedes Zink- oder Schwefelatom bzw. ZnS-Molekül erregt. Bei dieser Annahme erhalten wir einen Querschnitt des „Tunnels“ von rund 1—10 Netzebenen (je nach den speziellen Annahmen, die man hierbei macht). Dies ist ein Wirkungsradius, der unserer Kenntnis über die Wechselwirkung von Atomen durchaus entspricht. Also überträgt das schnell

1) P. M. Wolf u. N. Riehl, Ann. d. Phys. [5] 11. S. 108. 1931.

bewegte α -Teilchen seine Energie nicht etwa auf jedes Kupferatom, sondern auf jedes Zink- oder Schwefelatom, in dessen Nähe es vorbeikommt.

Dieses sehr wichtige Ergebnis kann auch noch durch folgende Überlegung sichergestellt werden. Ein α -Strahl, der das ZnS-Gitter durchheilt, wird ja nicht nur von den wenigen Kupferatomen, die im ZnS verstreut sind, gebremst, sondern jedes in der Nähe der α -Teilchenbahn gelegene Zink- oder Schwefelatom wird zur Bremsung des Teilchens etwas beitragen und etwas Energie von ihm aufnehmen. Da aber diese Energie, wie wir aus unseren Messungen wissen, fast hundertprozentig in Licht umgesetzt wird, so heißt es, daß *jedes* oder fast jedes Zink- oder Schwefelatom, das in der Nähe der α -Teilchenbahn liegt, in einer *solchen* Weise Energie von α -Teilchen aufnimmt, daß diese dem Lumineszenzlicht zugute kommt. Mit anderen Worten, die Lumineszenzerregung findet nicht an den Kupferatomen, sondern an den Zink- oder Schwefelatomen (bzw. Zinksulfidmolekülen) statt. Eine andere Frage ist es, von welchen Systemen die Emission des Lumineszenzlichtes erfolgt. Nach Tomaschek¹⁾ findet ja die Erregung bei Phosphoren des Lenardtypus nicht am Phosphorogenmetall selbst, sondern in seiner Umgebung statt, und die dort absorbierte Anregungsenergie wird nach Tomaschek erst durch Stöße zweiter Art auf das Phosphorogenatom übertragen. Unser oben erhaltenes Ergebnis kann nicht nur als Argument, sondern als Beweis dafür angesehen werden, daß die Erregung nicht am Phosphorogenatom (Kupferatom) stattfindet, sondern an sämtlichen Zink- und Schwefelatomen. Daß etwa auch die Emission vom Zink und Schwefel selbst ausgeht, ist jedoch äußerst unwahrscheinlich, denn die spektrale Lage der Emission ist ja maßgebend durch die Art des Phosphorogens bedingt. Wir sind also zu der Annahme gezwungen, daß Absorption und Emission ganz im Sinne der Tomaschekschen Annahme räumlich zu trennen sind, und zwar müssen wir recht weit über die Annahme von Tomaschek hinausgehen und behaupten, daß die *Erregung* — wenigstens im Falle der α -Strahlenlumineszenz — innerhalb des *gesamten* ZnS-Gitters stattzufinden vermag und nur die Emission an die Kupferatome gebunden ist.

2. Erregung durch Ultraviolett

Das obige Resultat ist nicht auf den Fall der Erregung durch α -Strahlen beschränkt. Vielmehr läßt es sich mit faßt derselben Sicherheit auch für die Erregung mit ultravioletter Licht nach-

1) R. Tomaschek, Sitzungsber. d. Ges. z. Beförderung d. Naturwissensch., Marburg 63. S. 119. 1928.

weisen. Die Untersuchungen des Verf. aus den letzten Jahren auf dem Gebiet der Anwendung von ZnS für lichttechnische Zwecke haben gezeigt, daß auch bei Erregung mit ultravioletttem Licht die Ausbeuten außerordentlich hoch sind, daß auch hier, ähnlich wie bei α -Strahlenerregung, mindestens 50% der eingestrahnten Ultraviolettquanten als Fluoreszenzlicht wieder emittiert werden (die Ökonomie ist nicht in allen Spektralbezirken des Ultraviolettspektrums die gleiche. Am größten ist sie bei etwa 365 $m\mu$. Auch bei der Quecksilberlinie 405 $m\mu$ ist sie bei cadmiumreichen Präparaten ebenso groß). Nun wissen wir aber, daß die *Absorption* im langwelligen Ultraviolett und Violett, d. h. also in der Gegend von 365–405 $m\mu$, *durchaus nicht an das Vorhandensein eines Phosphorogens gebunden ist*. Hierfür spricht schon die Tatsache, daß Zink-Cadmiumsulfide immer eine sehr ausgeprägte Körperfarbe zeigen, und zwar eine gelbe bzw. gelbrote. So hat z. B. ein Zink-Cadmiumsulfid mit 30 oder 60% Cadmium stets eine ausgesprochen gelbe Körperfarbe, d. h. es besitzt eine Absorption in Blau, in Violett und — wie sich leicht nachweisen läßt — auch in Ultraviolett. Verf. hat besondere Versuche darüber angestellt, ob die Absorptionsbanden phosphorogenfreier Zinksulfide nicht doch durch irgendwelche Verunreinigungen im ZnS- bzw. Zink-Cadmiumsulfidgitter hervorgerufen werden. Es wurden Präparate hergestellt, die frei sowohl von Phosphorogen als auch von anderen Zusätzen waren, und es wurde ihre Körperfarbe bzw. ihre Absorptionsfähigkeit in Blau, in Violett und im langwelligen Ultraviolett mit den unter genau gleichen Bedingungen hergestellten phosphorogenhaltigen Präparaten verglichen.

Es genügt hierbei natürlich nicht eine gewöhnliche visuelle Betrachtung der Körperfarbe etwa bei Tageslicht, denn durch das recht starke Fluoreszenzlicht wird bei den phosphorogenhaltigen Materialien stets eine tiefere Körperfarbe vorgetäuscht. Man muß also schon die Durchsichtigkeit des Materials für das zu untersuchende Spektralgebiet einzeln verfolgen, und zwar ist dies nur für solche Spektralgebiete möglich, in denen keine Emission des Stoffes liegt, da ja sonst wieder durch Hinzutreten des Fluoreszenzlichtes die Resultate gefälscht würden. Wenn auch die Bestimmung des absoluten Absorptionsvermögens bei pulverförmigen Stoffen praktisch unmöglich ist, so ist der Vergleich des Absorptionsvermögens bei zwei Körpern völlig gleicher Korngröße sehr leicht und sicher durchzuführen. Daher wurde das phosphorogenfreie Zink- bzw. Zinkcadmiumsulfid mit einem unter genau gleichen Bedingungen hergestellten phosphorogenhaltigen Zink- bzw. Zinkcadmiumsulfid verglichen, das sich in bezug auf Korngröße, Kristallform usw. von dem zusatzfreien gar nicht unterschied.

Aus den Beobachtungen ergab sich folgendes: Durch den Phosphorogenzusatz wird die Absorptionsbande verbreitert, und zwar insbesondere nach dem langwelligen Ende zu, d. h. sie rückt ins

sichtbare Gebiet hinein. *Die Absorptionsfähigkeit im langwelligen Ultraviolett jedoch wird durch die Anwesenheit des Phosphorogens nicht im mindesten beeinflusst.* Hiermit ist also sichergestellt, daß das *ultraviolette Licht oder auch das violette Licht* (bei Zinkcadmiumsulfid) *im wesentlichen nicht von den Phosphorogenatomen, sondern von der Zinksulfidmasse selbst absorbiert wird.* Wir haben hier also denselben Fall wie bei der Erregung mit α -Strahlen. Auch hier zwingen uns die Tatsachen, anzunehmen, daß die Absorption und somit auch die Anregung nicht am Phosphorogenatom, sondern in der gesamten Masse des Zinksulfids stattfindet, d. h. also an den Zink- oder an den Schwefelatomen.

Man könnte dieser Schlußfolgerung nur dann ausweichen, wenn man annehmen wollte, daß die Absorption letzten Endes doch nicht an jedem Zink- oder Schwefelatom stattzufinden vermag, sondern an irgendwelchen bevorzugten Zink- oder Schwefelatomen, etwa an den Smekalschen Lockerstellen. Diese Annahme würde insofern diskutabel sein, als man dann annehmen könnte, daß die Kupferatome sich bei ihrem Einbau ja ebenfalls an die Lockerstellen begeben und so also in der Nähe der Absorptionsstellen liegen, so daß man sich dann einen Übertragungsmechanismus von der Absorptionsstelle auf das Kupferatom leicht vorstellen könnte. So bestechend auf den ersten Blick diese Annahme auch scheint, so dürfen wir nicht vergessen, daß sie nur für den Fall der Erregung mit ultraviolett oder violettem Licht haltbar wäre. Bei der Erregung mit α -Strahlen liegt es, wie wir gesehen haben, außer jedem Zweifel, daß nicht nur irgendwelche bevorzugten Zink- oder Schwefelatome, sondern *alle* Atome am Absorptionsakt teilzunehmen vermögen. Denn, wie schon erwähnt, trägt *jedes* Zink- und Schwefelatom zur Bremsung des α -Teilchens etwas bei, und da die Ausbeuten an Lumineszenzlicht fast hundertprozentig sind, so muß auch die von *jedem* Zinksulfidmolekül aufgenommene Bremsenergie als Lumineszenzlicht in irgendeiner Weise wieder ausgestrahlt werden. Es kommen also nicht irgendwelche bevorzugten Zinksulfidmoleküle in Frage, sondern *alle* Zinksulfidmoleküle. — Eine weitere Tatsache spricht noch dagegen, daß bei der Erregung durch Ultraviolett nur einzelne bevorzugte Zinksulfidmoleküle (Lockerstellen) absorptionsfähig sind. Es zeigt sich nämlich, daß die Körperfarbe (und hiermit auch die Absorption im kurzwelligen sichtbaren Spektrum) durch Temperatur, Abkühlungsgeschwindigkeit, Schmelzmittel und ähnliche Einflüsse nicht beeinflusst wird, soweit nur die mikroskopisch sichtbare Korngröße des Materials die gleiche bleibt (daß die Korngröße eines Pulvers für seine Körperfarbe eine große Rolle spielt, ist ja allgemein bekannt). Die Lockerstellen müßten aber in der Häufigkeit ihres Auftretens gerade sehr stark von Temperatur, Schmelzmitteln und wohl insbesondere von der Abkühlungsgeschwindigkeit bei der Herstellung des Phosphors abhängen.

Es ist hierbei sehr interessant, sich zu vergegenwärtigen, daß jedes Kupferatom von etwa 10000 Zink- oder Schwefelatomen umgeben ist. Die Kantenlänge eines Zinksulfidwürfels, der einem Kupferatom zugeordnet werden kann, beträgt also etwas über 20 Netzebenenabstände. Die aufgespeicherte Energie muß also auf irgend-

eine Weise einen Weg von 10—20 Netzebenenabständen zurücklegen, um zum Phosphorogenatom (Kupferatom) zu gelangen. Die Art dieser Übertragung, deren Vorhandensein als experimentell gesichert gelten kann, ist wohl eine Aufgabe für die theoretische Physik. Die am nächsten liegende Annahme wäre zweifelsohne die, daß die Anregung von Atom zu Atom durch Stöße zweiter Art weitergegeben wird. Eine solche Übertragung der Energie von Atom zu Atom ist nicht unwahrscheinlich, denn wenn ein Zink- oder Schwefelatom imstande ist, Energie durch Absorption eines Lichtquanten aufzunehmen, so ist es sehr wohl möglich, daß es auch imstande ist, durch einen Stoß zweiter Art von seinem Nachbaratom Energie aufzunehmen und diese ebenfalls durch einen Stoß zweiter Art an einen weiteren Nachbarn abzugeben. Es muß hervorgehoben werden, daß die Theorie von Tomaschek, die ebenfalls auf der Annahme von Stößen zweiter Art innerhalb der Phosphore aufgebaut ist, eine sehr große Anzahl von bisher unerklärten Phänomenen zu erklären vermochte und daß man angesichts der auf diesem Gebiet beobachteten Tatsachen auf die Theorie von Tomaschek nicht verzichten kann. Wie die oben ausgesprochene Vermutung über den Mechanismus der Energiewanderung von Netzebene zu Netzebene vom Standpunkt der theoretischen Physik begründet werden kann, entzieht sich unserer Kompetenz. Es ist denkbar, daß der Übertragungsmechanismus ein anderer ist, als hier vermutungsweise ausgesprochen wurde. *Sicher ist aber auf Grund der obigen Beobachtungen und Überlegungen, daß beim Zinksulfid und Zinkcadmiumsulfid die absorbierte Energie über eine Anzahl von Gitterebenen zum Phosphorogenatom zu wandern vermag.*

Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz

Tomaschek hat in weiterer Verfolgung seiner Anschauungen eine Auffassung entwickelt, die den Unterschied zwischen Phosphoreszenz (incl. der *schnell* abklingenden Phosphoreszenz) und der Fluoreszenz im eigentlichen Sinne darstellt¹⁾. Für die Phosphoreszenz nimmt er, wie schon erwähnt, an, daß die erregende Absorption außerhalb des Phosphorogenatoms, irgendwo in seiner Umgebung, stattfindet und die Energie durch Stöße zweiter Art auf das Phosphorogenatom übertragen wird. Für die Fluoreszenz, d. h. für das Leuchten, das mit der Geschwindigkeit atomarer Vorgänge abklingt (also etwa von der Größenordnung 10^{-8} sec), nimmt

1) Sitzungsber. d. Ges. z. Beförderung der Naturwissensch. Marburg 63. S. 128. 1928.

Tomaschek an, daß hier die Absorption des UV-Quanten (und somit auch die *Erregung*) *direkt am Phosphorogenatom, etwa am Kupferatom*, stattfindet. Diese spezielle Auffassung hatte zweifelsohne etwas Bestechendes an sich, und Verf. versuchte daher, sie durchzuführen und weiter zu begründen, gelangte jedoch, wie im folgenden auseinandergesetzt wird, zu dem Resultat, daß eine solche Trennung von Fluoreszenz und Phosphoreszenz *nicht* möglich ist. Zunächst möge hier auf die Abklingungskurven hingewiesen werden, die der Verf. gemeinsam mit Ortmann an ZnSCu gemessen hat. Es zeigte sich, daß bei ZnSCu die Fluoreszenz ganz kontinuierlich in Phosphoreszenz übergeht, und daß es völlig unmöglich ist, zu Anfang der Abklingung einen besonders steilen Abfall festzustellen, der auf eine Fluoreszenz im reinsten Sinne des Wortes hindeuten würde. *Bei ZnSCu hat man überhaupt nur mit Nachleuchten verschieden langer Dauer zu tun.* Eine praktisch zeitlos abklingende Fluoreszenz, wie sie bei der direkten Erregung der Kupferatome zu erwarten wäre, liegt nicht vor. Nun könnte man aber auch annehmen — und dieser Standpunkt wurde vom Verf. früher eingenommen —, daß bei anderen Zinksulfidphosphoren, insbesondere bei dem wenig nachleuchtenden ZnSAg , sehr wohl zwischen Fluoreszenz im eigentlichen Sinne des Wortes und Phosphoreszenz zu unterscheiden wäre¹⁾. Denn hier besteht fast das gesamte Leuchten während der Erregung aus einem sehr schnell abklingenden Anteil, und es verbleibt dann ein sehr geringer, langsam abklingender Anteil, so daß man sehr wohl die Abklingungskurve in zwei Kurven zerlegen könnte, in eine schnell abklingende, die der „Fluoreszenz“ entsprechen würde, und eine langsam abklingende, die als „Phosphoreszenz“ anzusprechen wäre. Doch eine genauere Betrachtung ergibt auch hier die Unmöglichkeit eine Fluoreszenz durch direkte Erregung des Silberatoms. Es zeigt sich nämlich, daß auch die ZnSAg -Phosphore (ebenso wie die ZnSCu -Phosphore) bei Erregung mit Ultraviolett sehr hohe Ökonomien liefern. Es werden hier wieder etwa 50 % und mehr der eingestrahnten UV-Quanten in Lichtquanten umgewandelt. Nun haben wir aber gesehen, daß die *Absorption* des UV-Lichtes nicht am Phosphorogen erfolgt, sondern im gesamten ZnS -Kristall, an jedem Zn- oder S-Atom. Wenn also bei ZnSAg die Ökonomie eine fast 100 % ige ist, so bedeutet das, daß die Zn- und S-Atome, die überall im Gitter die eingestrahnten UV-Quanten absorbieren, die aufgenommene Energie fast 100 % ige an die wenigen Ag-Atome abliefern. Da aber das Leuchten des ZnSAg -

1) P. M. Wolf u. N. Riehl, *Ztschr. f. techn. Phys.* **16**. S. 142. 1935.

Phosphors während der Erregung zum allergrößten Teil ein sehr kurzdauerndes Leuchten ist, so folgt, daß auch dieses kurze Leuchten nicht unmittelbar am Ag-Atom erregt wird, sondern innerhalb des gesamten ZnS-Gitters. Die Energie wird erst hinterher, wenn auch innerhalb sehr kurzer Zeit, auf die Ag-Atome übertragen.

Auch das zusatzfreie, blau leuchtende Zinksulfid ergibt eine sehr hohe (größenordnungsgemäß 100% ige) Ökonomie sowohl bei Erregung mit α -Strahlung als auch mit UV-Strahlen. Also kann man auf Grund der oben mitgeteilten Überlegung behaupten, daß auch bei dem zusatzfreien Zinksulfid jedes Zn- oder S-Atom angeregt wird (die Anregbarkeit der Zn- und S-Atome bedarf also nicht des Cu- und Ag-Zusatzes!). Es braucht aber selbstverständlich nicht jedes Zn- oder S-Atom sich an dem Emissionsvorgang zu beteiligen.

Ort der Absorption und Erregung bei Erdalkaliphosphoren

Auch an Erdalkaliphosphoren wurden Versuche vorgenommen, die entscheiden sollten, ob hier die Absorption am Phosphorogenatom selbst oder in der Masse des Phosphors vor sich geht. Hierzu wurden unter völlig gleichen Verhältnissen zwei Proben Strontiumsulfid hergestellt, von denen die eine Wismut als Phosphorogen enthielt, die andere dagegen phosphorogenfrei war. Es wurde die Absorptionsfähigkeit der beiden Proben für langwelliges Ultraviolett verglichen. Der Versuch zeigte, daß die Absorptionsfähigkeit des phosphorogenhaltigen SrS sehr viel größer war als die des phosphorogenfreien. Also liegen die Verhältnisse bei den Erdalkaliphosphoren anders als bei den ZnS-Phosphoren. Hier tritt die Absorption erst dann auf, wenn ein Phosphorogen zugegen ist, zumindest wird die Absorptionsfähigkeit durch die Anwesenheit des Phosphorogens sehr verstärkt. Nach den früheren Ergebnissen von Lenard über den Absorptionsquerschnitt der Zentren und nach der obenerwähnten Theorie von Tomaschek findet zwar die Absorption des erregenden Lichtes bei Erdalkaliphosphoren auch nicht am Phosphorogenatom selbst, sondern in seiner Umgebung, in der Masse des Sulfids, statt. Doch nach dem oben mitgeteilten Ergebnis ist die Masse des Erdalkalisulfides nur dann fähig, Licht- oder UV-Strahlen zu absorbieren, wenn in ihr Phosphorogenatome enthalten sind. Es ist also anzunehmen, daß die Phosphorogenatome Störungen im Erdalkalisulfid hervorrufen, die zum Auftreten von neuen Absorptionsbanden bzw. zur Vertiefung schon vorhandener Absorptionsbanden führen.

Der Unterschied zwischen Erdalkali- und ZnS-Phosphoren ist nicht prinzipieller, sondern nur quantitativer Natur. Hier wie dort findet die erregende Absorption außerhalb des Phosphorogens statt. Der Unterschied liegt nur darin, daß die Absorptionsbanden des

Grundmaterials bei Erdalkaliphosphoren stärker durch die Anwesenheit des Phosphorogens vertieft werden als bei ZnS-Phosphoren.

Unser oben mitgeteiltes Versuchsergebnis bestätigt also die früheren Angaben von B. Walter¹⁾, wonach das Auftreten starker Absorptionsbanden bei Erdalkaliphosphoren an die Anwesenheit von Phosphorogen gebunden ist.

Mechanismus der Abklingung

Wir haben gesehen, daß die sogenannte „Fluoreszenz“ des Zinksulfids nicht unmittelbar an den Phosphorogenatomen (Cu- oder Ag-Atomen) angeregt wird, sondern daß die erregende Energie von den Zn- oder S-Atomen aufgenommen und erst hinterher auf die Phosphorogenatome übertragen wird. Man kann also die Erscheinung auf keinen Fall als Fluoreszenz im reinsten Sinne des Wortes ansehen. Das Leuchten des Zinksulfids, das man mit Kathoden-, UV-, Röntgen- und α -Strahlen erregen kann, hat vielmehr eine sehr große Ähnlichkeit mit dem, was Lenard unter dem Begriff „UV-Prozeß“ zusammenfaßt. Dieser „UV-Prozeß“ ist ein Nachleuchten kurzer Dauer, das sich aber nicht nur durch die Kürze seiner Dauer, sondern auch durch gewisse andere typische Merkmale von der normalen Phosphoreszenz unterscheidet. Während die normale Phosphoreszenz sich durch Abkühlung einfrieren und durch Hitze wieder austreiben läßt, ist derartige bei dem „UV-Prozeß“ nicht festzustellen. Auch läßt sich der „UV-Prozeß“ im Gegensatz zur Phosphoreszenz nicht „voll erregen“. Dieser „UV-Prozeß“, der von Lenard rein phänomenologisch schon erkannt und beschrieben worden ist, für den aber jede sichere und klare Deutung gefehlt hat, steht somit zwischen der Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Er ist keinem der beiden Begriffe ganz zuzuordnen. Wir werden sehen, daß es gerade dieser „UV-Prozeß“ ist, den wir bei den Zinksulfiden sowohl bei Röntgen- als auch Kathoden-, UV- und α -Strahlenerregung in erster Linie beobachten. Der „UV-Prozeß“ ist es auch, der mit so hoher Ökonomie die betreffenden Strahlen in Licht umzusetzen vermag.

Schon vor einigen Jahren hat der Verf. auf Grund seiner Beobachtungen über α -Strahlen-Szintillationen darauf hingewiesen²⁾, daß das Szintillationsleuchten sich nicht einfrieren läßt, andererseits aber typische Merkmale einer Phosphoreszenz aufweist.

Wir können auf Grund des bereits Mitgeteilten und des noch weiter Mitzuteilenden sagen, daß bei starker Erregung, d. h. bei

1) B. Walter, Phys. Ztschr. 13. S. 6. 1912.

2) N. Riehl, Ann. d. Phys. [5] 17. S. 587. 1933.

gleichzeitiger Erregung *zahlreicher* Zn- oder S-Atome die eingestrahlte Energie zwar gespeichert wird, doch durch diese Speicherung entsteht ein *instabiler* Zustand. Die Energie wird infolgedessen (ohne Zuhilfenahme der Wärmebewegung) nach kurzer Zeit auf die Phosphorogenatome übertragen und ausgestrahlt. Ein gewisser Teil der Zn- und S-Atome bleibt nach Abklingung des „UV-Prozesses“ erregt, ohne daß hierdurch das Zinksulfid im instabilen Zustand verbleibt. Die nunmehr im Zinksulfid verbliebene aufgespeicherte Energie entspricht dem, was man als aufspeicherbare Lichtsumme bezeichnet. Sie läßt sich einfrieren, durch Wärme austreiben usw. Diese noch verbliebene Energie ist also das, was man als Phosphoreszenz aufzufassen pflegt.

Besonders aufschlußreich sind hierfür Messungen, die wir gemeinsam mit Herrn Ortman über Abklingungskurven an ZnSCu gemacht haben. Wie schon vorher erwähnt, fanden wir, daß es eine Fluoreszenz im eigentlichen Sinne des Wortes beim ZnSCu überhaupt nicht gibt. Alles ausgestrahlte Licht ist Nachleuchten, und zwar ist die Abklingungsgeschwindigkeit nicht mal allzu hoch (der am schnellsten abklingende Teil klingt erst nach einer $\frac{1}{300}$ Sek. ab). Es müßte also eigentlich ein leichtes sein, eine Sättigung dieser Lumineszenz zu erreichen, indem man die erregende UV-Quelle entsprechend verstärkt. Die Versuche ergaben aber, daß eine solche Sättigung *nicht* zu erreichen ist. Je stärker man erregt, um so heller wird das Leuchten unmittelbar nach Abschaltung der Erregung. Je stärker die Erregung, um so größer ist auch der prozentuale Abfall des Nachleuchtens pro Zeiteinheit. Die Steilheit der Kurve hängt also von dem Grade der Erregung ab. Man kann also sagen, daß das Zinksulfid überhaupt keine festliegende Abklingungskurve besitzt. Der Abklingungskoeffizient ist vielmehr abhängig von der Erregungsstärke, und zwar ist die Abklingung um so schneller, je stärker die Erregung. Nur für den ganz langsam abklingenden Teil gilt eine ganz bestimmte, von der Erregungsstärke unabhängige Abklingungskurve. Dieser Teil entspricht also der Phosphoreszenz im üblichen Sinne.

In die Formel für die Abklingungskurve geht also die Zahl der noch erregten Zentren ein. Die Verhältnisse liegen hier nicht so wie beim Zerfall radioaktiver Substanzen, wo pro Zeiteinheit stets der gleiche Bruchteil der Atome zerfällt, unabhängig davon, wieviel Atome vorhanden sind. Vielmehr besteht eine Ähnlichkeit mit der Rekombination von Ionen in Luft, wo der Prozentsatz der pro Zeiteinheit rekombinierten Ionen um so größer ist, je größer die Gesamtzahl derselben.

Die grundlegende Verschiedenheit der von uns am Zinksulfid gefundenen Abklingungskurven von denen, die man bei der nor-

malen Phosphoreszenz zu erwarten hat, ergibt sich am besten aus den schematischen Abklingungskurven in Abb. 2a und 2b. In Abb. 2a sieht man die Kurven, die bei verschieden starker Erregung herauskommen würden, wenn nur eine leicht sättigbare Phosphoreszenz und daneben eine praktisch zeitlos abklingende Fluoreszenz vorhanden wären. In Abb. 2b sind dagegen die Kurven aufgezeichnet,

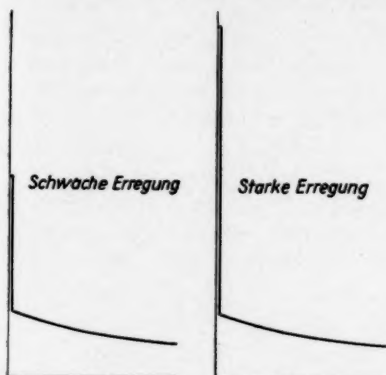


Abb. 2a. Abklingungskurve, die man zu erwarten hätte, wenn das Leuchten aus reiner Fluoreszenz und echter Phosphoreszenz bestehen würde

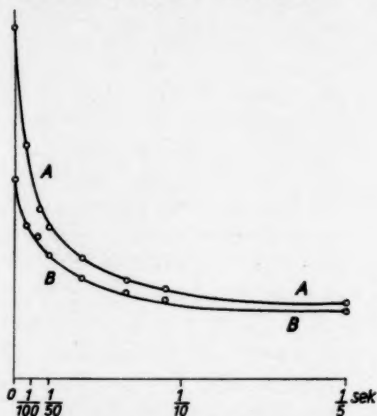


Abb. 2b. Experimentelle Abklingungskurven

die wir tatsächlich gefunden haben und aus denen man sieht, daß die prozentuale Abklingung pro Zeiteinheit um so größer ist, je größer die Erregung.

Diese Resultate sind auf Grund der oben dargestellten Ergebnisse ganz zwanglos zu erklären. Wir haben gesehen, daß bei genügend starker Erregung mit α -Strahlen nicht nur einzelne wenige Zn- oder S-Atome erregt werden, sondern alle in der Nähe der α -Strahlbahn liegenden Zn- bzw. S-Atome in den erregten Zustand versetzt werden. Auch bei genügend intensiver UV-Erregung wird ein beträchtlicher Teil der Zn- oder S-Atome in den erregten Zustand versetzt. Daß bei gleichzeitiger Erregung so vieler benachbarter ZnS-Moleküle sich ein instabiler Zustand ergeben muß, ist selbstverständlich. Schon durch rein elektrostatische Kräfte werden die Atome gezwungen, in ihren ursprünglichen Zustand zurückzukehren und ihre Energie wieder abzugeben, d. h. auf das Phosphorogen zu übertragen. Das Aus-

treiben der aufgespeicherten Energie erfolgt hier also — ohne Zuhilfenahme der Wärmebewegung — dadurch, daß der Kristall eine so große Energiemenge nicht gleichzeitig aufzuspeichern vermag.

Auf die Besonderheit des „UV-Prozesses“ hat bereits Tomaschek hingewiesen¹⁾. Tomaschek führt aus, daß man beim Einstrahlen von UV-Licht die Erregung des Phosphors noch über die sogenannte Vollerregung hinaus erhöhen kann, daß aber hierdurch schon so viele Elektronen aus ihrer normalen Lage herausgerissen werden, daß sich ein Zustand ergibt, der aus elektrostatischen Gründen instabil ist. Infolgedessen kehren die Elektronen schon sehr schnell wieder in ihre normale Lage zurück, und die über die Vollerregung hinaus aufgespeicherte Energie wird also sehr schnell wieder ausgestrahlt. Rein modellmäßig ist zwar die Vorstellung von Tomaschek von den aus unseren Versuchen gewonnenen Ergebnissen noch recht verschieden, doch im Prinzip hat sie mit unseren Resultaten schon eine sehr große Ähnlichkeit. Hier wie dort haben wir das Ergebnis, daß bei Erregung mit Ultraviolett der Phosphor in einen instabilen Zustand versetzt wird, der spontan sich wieder in einen stabilen zurückverwandelt, so daß also die aufgenommene Energie sehr schnell wieder ausgestrahlt wird.

Einfluß der im Phosphor verbleibenden überschüssigen Energie auf die Abklingung

Im Zusammenhang mit der Untersuchung der Abklingung muß folgender Gedanke diskutiert werden. Wir wissen, daß die erregende Strahlung stets wesentlich kurzwelliger ist als die emittierte. Das emittierte Lichtquant enthält also weniger Energie als das eingestrahlte, und wir können uns fragen, was aus dieser Energiedifferenz wird.

Der Vollständigkeit halber hat der Verfasser geprüft, ob nicht eine UR-Strahlung neben der sichtbaren von den Phosphoren emittiert wird, denn die Differenzen zwischen eingestrahlt und ausgestrahlt Quant entsprechen gerade der Energie eines roten bzw. eines ultraroten Energiequants. Doch von einer solchen UR-Strahlung konnte keine Spur gefunden werden. Die überschüssige Energie wird also zweifelsohne in Wärme umgewandelt.

Wenn der Energieüberschuß sich in Wärme umwandelt, so muß an der Stelle des Zinksulfids, an der die Erregung oder die Emission stattfindet, eine molekular-lokale Temperaturerhöhung auftreten und wir hätten eine weitere Ursache für das besonders schnelle Austreiben der aufgespeicherten Erregungsenergie.

Auch bei Erregung mit α -Strahlen ist die Umwandlung der Energie in Licht nicht ganz hundertprozentig. Verf. hat ausgerechnet, wie groß die Erwärmung des leuchtenden „Tunnels“, den das α -Teilchen erzeugt, durch diese in Wärme umgewandelte überschüssige Energie sein könnte; es ergab sich, daß die Temperatur des leuchtenden „Tunnels“ unmittelbar nach dem Durchgang des α -Teilchens in der Größenordnung von 100° liegt.

1) R. Tomaschek, a. a. O. S. 132.

Die schnelle Ausstrahlung der aufgespeicherten Energie ist zwar bestimmt nicht *allein* auf die molekular-lokale Erwärmung zurückzuführen. Doch neben der Instabilität des gesamten Zinksulfidkristalls infolge zu großer Anzahl gleichzeitig erregter Atome wirkt auch die molekular-lokale Erwärmung dahin, daß im ersten Moment die Austreibung der aufgespeicherten Energie besonders schnell und spontan erfolgt. — Der Einfluß der molekular-lokalen Erwärmung läßt sich insbesondere noch durch folgende Versuche belegen. Erregt man einen Phosphor, der im Blau und im langwelligen Ultraviolett die gleiche Absorptionsfähigkeit hat (z. B. ein Zinkcadmiumsulfid), so ist der Energieüberschuß gegenüber dem ausgestrahlten Licht kleiner, wenn man mit blauem Licht erregt, und größer, wenn man mit UV-Licht erregt. Die molekular-lokale Erwärmung wird also bei UV-Erregung größer sein als bei Erregung durch Blau. Nach Abbrechen der Erregung muß also im Falle der Blauerregung eine größere Lichtsumme im Phosphor verbleiben als bei UV-Erregung. Ähnliches ist ja schon von Lenard beobachtet worden, wenngleich es sich auch dort um eine andere Fragestellung handelte, nämlich um die Ermittlung der sogenannten Erregungsbanden¹⁾. Verf. führte den Versuch an einem Zinkcadmiumsulfid aus, bei dem die *Absorption* für langwelliges Ultraviolett ($366\text{ m}\mu$) und für Blau fast *gleich* war und fand ganz im Sinne der Erwartung, daß die langsam abklingende Phosphoreszenz, d. h. daß die im Phosphor verbleibende Lichtsumme bei Erregung mit blauem Licht merklich größer war als bei Erregung mit UV-Licht. Dieses Ergebnis spricht dafür, daß kürzerwellige, energiereichere Quanten eine größere molekular-lokale Erwärmung und demgemäß eine größere Selbstauslöschung ergeben als die energieärmeren blauen Quanten.

Auf Grund der eben mitgeteilten Beobachtung läßt sich auf einfache Weise ein sehr merkwürdiges Versuchsergebnis deuten, das L. Lewschin und W. Antonoff-Romanowsky gefunden haben²⁾. Sie haben nämlich beobachtet, daß bei einigen Phosphoren die Abklingungskurve des Nachleuchtens um so flacher war, in je dickerer Schicht der Phosphor aufgetragen wurde. Lewschin und Antonoff-Romanowsky deuten dieses durch eine Selbsterregung des Phosphors. Verf. konnte durch eine Reihe von Versuchen nachweisen, daß eine Selbsterregung zwar im Prinzip bei einigen Phosphoren besteht, daß sie aber viel zu gering ist, um den von Lewschin und Antonoff-Romanowsky gefundenen Effekt auch nur annähernd zu erklären³⁾.

1) P. Lenard, „Über Lichtsummen bei Phosphoren“, Sitzungsbericht Heidelberg, Abt. A, 1912.

2) Phys. Ztschr. d. Sowjetunion 5. S. 808. 1934.

3) Verf. hat zahlreiche Versuche unternommen, die Existenz der Selbsterregung, von der in der Literatur immer wieder gesprochen wird, nach-

Sehr einfach dagegen ist die Erklärung auf Grund des oben beschriebenen Versuches. Die Absorptionsfähigkeit der meisten Phosphore ist im langwelligeren Ultraviolett größer als im Blau. Das eingestrahle langwellige Ultraviolett, welches ja auch noch von einer gewöhnlichen Wolframglühlampe ausgeht, wie sie Lewschin und Antonoff-Romanowsky verwendeten, wird schon von den äußersten Schichten des Phosphors absorbiert. Das blaue Licht aber dringt tiefer in den Phosphor ein. Bei einer dickeren Schicht werden also die tieferliegenden Partien nur noch vom blauen Licht getroffen und erregt, nicht aber mehr vom ultravioletten. Nun haben wir aber gesehen, daß die langsam abklingende Phosphoreszenz vom blauen Licht besser erregt wird als vom ultravioletten. Vergrößert man also die Schichtdicke, so kommt zum gesamten Nachleuchten das Nachleuchten der tieferen Schichten hinzu, und dieses hinzugekommene Nachleuchten klingt langsam ab, weil es durch blaues Licht und nicht durch ultraviolettes erregt worden ist.

Bei dem oben beschriebenen Versuch über den Unterschied zwischen Blau- und UV-Erregung ergab sich noch ein weiteres Resultat. Es zeigte sich nämlich, daß das (orangerote) Leuchten des Phosphors während der Erregung bei Erregung mit Blau sehr viel schwächer war als bei Erregung mit Ultraviolett. Hier herrschten also gerade die umgekehrten Verhältnisse als bei der Phosphoreszenz.

zuweisen. Doch ergab es sich hierbei, daß diese Selbsterregung zwar prinzipiell vorhanden, doch so außerordentlich schwach ist, daß sie auf die Form der Abklingungskurve ganz sicher keinen meßbaren Einfluß hat. Legt man einen stark erregten Schirm aus SrSbI, CaSbI oder ZnSCu auf einen gleichen, unerregten Schirm und nimmt ihn nach einiger Zeit wieder ab, so ist auch bei vollständiger Adaptation des Auges an dem unerregtem Schirm nicht die Spur eines Leuchtens feststellbar. Wir haben versucht, eine kleine Substanzmenge von unerregtem ZnSCu zwischen zwei sehr stark erregte ZnSCu-Schirme zu legen und konnten niemals eine Erregung des unerregt gewesenen Zinksulfids beobachten. Der Nachweis einer gewissen Selbsterregung gelang erst in folgender Weise: Auf einen großen mit SrSbI belegten Schirm wurde ein kleiner SrSbI-Schirm, der vorher stark erregt wurde, aufgelegt und mehrere Stunden liegen gelassen. Sodann wurde der große Schirm auf eine hochempfindliche Platte gelegt, etwa 20 Stunden liegen gelassen und sodann die Platte entwickelt. Nunmehr zeigte sich auf der Photoplate eine schwach geschwärzte Stelle, deren Form und Größe genau den Dimensionen des erregten kleinen SrSbI-Schirmes entsprach. Der große Schirm ist also an der Stelle, auf der der erregte Schirm gelegen hat, etwas erregt worden. Diese Erregung war aber, wie gesagt, so schwach, daß sie visuell nicht feststellbar war, sondern nur auf dem oben beschriebenen photographischen Wege festgestellt werden konnte. — Daß die Selbsterregung so außerordentlich gering ist, liegt im Grunde genommen sehr nahe, denn die Lichtintensität, die bei einer Selbsterregung zur Verfügung steht, ist um viele Zehnerpotenzen geringer als die Lichtintensitäten, mit denen man normalerweise Phosphore zu erregen pflegt. Hinzu kommt aber noch, daß ein Phosphor kaum eine Absorptionsfähigkeit für das von ihm selbst ausgesandte Licht besitzt. Die Absorptionsbanden liegen ja immer weit unterhalb der Emissionsbanden. Wir sehen also, daß die Selbsterregung von Phosphoren aus theoretischen Gründen und auch auf Grund der Versuche als völlig vernachlässigbar zu betrachten ist.

Die Erregung mit Blau zeigt eine ausgesprochene Sättigung, und zwar auch im Leuchten während der Erregung. Man kann also mit blauen Strahlen bei dem Zinkcadmiumsulfid überhaupt keine nennenswerte Lumineszenzhelligkeit erregen, während ja bei UV-Erregung die Lumineszenzhelligkeit praktisch unbegrenzt erhöht werden kann, soweit nur die Intensität der erregenden Strahlung gesteigert wird. Durch blaues Licht kann also der „UV-Prozeß“ nicht erregt werden, sondern nur die langsam abklingende Phosphoreszenz.

Hieraus erklärt sich eine Erscheinung, die wir bisher noch nicht vollkommen deuten konnten. Beim Bau fluoreszierender Glocken für die Quecksilberlampe erhielten wir stets das Resultat, daß eine Vergrößerung der Schichtdicke des Zinksulfides über ein bestimmtes Maß hinaus gar keinen Mehrge Gewinn an roter Lumineszenzstrahlung brachte. Nunmehr können wir dieses Ergebnis leicht deuten. Die UV-Strahlung wird schon von einer dünnen Zinkcadmiumschicht vollkommen absorbiert und in Lumineszenzstrahlung umgewandelt. Was dann noch übrig bleibt, ist lediglich blaue und noch langwelligere Strahlung. Die letzte aber vermag nur die Phosphoreszenz, und zwar nur die langsam abklingende Phosphoreszenz zu erregen, welche sich ja nur bis zu einem gewissen, sehr geringen Grade erregen läßt, nämlich nur bis zu dem Zustand der Vollerregung. Diese vollerregte Phosphoreszenz hat aber eine Intensität, die um Größenordnungen geringer ist als der Lichtstrom, der von einer Quecksilberlampe von einigen hundert Watt ausgeht. Daher ist der Mehrge Gewinn an roter Lumineszenzstrahlung bei Vergrößerung der Schichtdicke un beobachtbar klein.

Zahl der gleichzeitig erregbaren Zn- bzw. S-Atome

Die Abklingungszeit bei einer bestimmten Stärke der Erregung ist den gemeinsam mit Ortmann gefundenen Kurven zu entnehmen. Da wir auf Grund dieser Messungen sowohl den *Bruchteil* der pro Zeiteinheit ausgestrahlten Lichtquanten (Abklingungsgeschwindigkeit), als auch *ihre absolute Zahl* (Helligkeit des Leuchtens in Lichtquanten ausgedrückt) kennen, so können wir ausrechnen, *wieviele* Zn- bzw. S-Atome sich gleichzeitig im erregten Zustand befinden. — Wir haben ja schon oben gesehen, daß man durch die Erhöhung der erregenden Strahlungsintensität nicht nur die Lumineszenzhelligkeit, sondern auch die Abklingungsgeschwindigkeit des Leuchtens erhöht. Dies liegt daran, daß der Krystall bei einer großen Anzahl gleichzeitig erregter Atome sich in einem instabilen Zustand befindet. Eine geringe Erhöhung der Zahl erregter Atome bewirkt also eine große Beschleunigung der Abklingung. Man kann annehmen, daß bei Erhöhung der Erregungsintensität die Zahl der gleichzeitig erregten Atome nur wenig zunimmt und einem Grenzwert zustrebt. Die *Lumineszenzhelligkeit* nimmt aber zu, und zwar deswegen, weil die Verweilzeit des Atomes im erregten Zustand abnimmt (erhöhte Abklingungsgeschwindigkeit). Die Kurve in Abb. 2b ergibt, daß zum

Zeitpunkt 0, d. h. während der Erregung, die Abklingungsgeschwindigkeit einer Halbwertszeit von 0,01 Sek. entspricht. In 0,01 Sek. klingen also 0,5 aller erregten Atome ab. Bezeichnen wir die in 0,01 Sek. (pro Gramm Substanz) ausgesandte Zahl der Lichtquanten mit N_1 und die Zahl aller im erregten Zustand befindlichen Atome (aufgespeicherte Lichtquanten) mit N , so gilt

$$(1) \quad N_1 = 0,5 \cdot N.$$

Die Messung der absoluten Lumineszenzhelligkeit ergab für N_1 die Zahl von etwa $2,5 \cdot 10^{17}$. Hieraus ergibt sich aus der Gleichung (1) für die Zahl der im erregten Zustand befindlichen Atome der Wert $5 \cdot 10^{17}$. Wir sehen also, daß pro Gramm Zinksulfid etwa $5 \cdot 10^{17}$ Atome gleichzeitig erregt werden können. Es kann sich also etwa der zehntausendste Teil aller Atome im erregten Zustand befinden¹⁾. Darüber hinaus läßt sich aber die Zahl der gleichzeitig erregbaren Atome nicht mehr steigern. Erhöht man die Erregungs-Intensität, so tritt kaum noch eine Erhöhung der Zahl der erregten Atome auf, dagegen wird die Abklingungsgeschwindigkeit des erregten Zustandes weiter erhöht.

Aufbau leuchtfähiger Zinksulfide und einiger anderer Luminophore

Die Grundlagen für das Studium des Aufbaus von ZnS-Phosphoren sind in letzter Zeit durch zwei wichtige Erkenntnisse bereichert worden, die von Schleede und von Tiede stammen. Schleede²⁾ stellte fest, daß die Lumineszenzfähigkeit des *zusatzfreien* ZnS dann am größten ist, wenn der Kristall genau zur Hälfte aus Wurtzit und zur Hälfte aus Blende besteht. Tiede³⁾ fand, daß Phosphorogene in ein geglühtes zusatzfreies ZnS schon bei der außerordentlich niedrigen Temperatur von 330° einzudringen vermögen. Tiede führte den Versuch in der Weise durch, daß er in einem Quarzröhrchen etwas Kupfersulfid mit geglühtem, schmelzmittelfreiem ZnS überschichtete und das Röhrchen auf einige Zeit erhitze. Überschritt die Temperatur 330°, so zeigte sich, daß das ZnS, das bisher blau leuchtete, nunmehr ein grünes Leuchten aufwies, so daß man annehmen muß, daß bei dieser Temperatur das Kupfer das ZnS zu aktivieren vermag. Es wäre vielleicht denkbar, daß bei dem Versuch von Tiede das Kupfer nur längs der Oberfläche der ZnS-Körner diffundiert ist und sich von Korn zu Korn über das ganze ZnS verteilt hat, ohne aber in die Tiefe der Körner einzudringen. Verf. hat

1) Bei Erregung mit α -Strahlen ist der Bruchteil der gleichzeitig erregten Atome um Zehnerpotenzen höher. Daher das besonders schnelle Abklingen einer Szintillation.

2) A. Schleede, Ztschr. angew. Ch. 48. S. 277. 1935.

3) E. Tiede, Ber. 65. S. 364. 1932.

daher einen Versuch ausgeführt, um sicherzustellen, ob nur eine solche oberflächliche Verteilung des Kupfers stattfindet oder ob das Kupfer sich bis in das Innere der Körner hinein gleichmäßig in dem ZnS verteilt. Es wurde hierzu ein bei 1000° geglühtes ZnS nach dem Tiedeschen Verfahren in Berührung mit Kupfersulfid gebracht und auf 500° erhitzt, bis es ein grünes Leuchten zeigte. Das so gewonnene grünleuchtende Material wurde in warme 25%ige Salzsäure gelegt und allmählich aufgelöst. Würden die Kupferatome nur an der Oberfläche oder nur in den Außenpartien der Körner sitzen, so müßte nach Ablösen der äußeren Teile der Körner die Lumineszenzfarbe wieder von Grün nach Blau umschlagen. Ist dagegen das Kupfer bis ins Innere der Körner vorgedrungen, so muß das Leuchten grün bleiben, auch wenn ein großer Teil des Kornes bereits aufgelöst ist. Der Versuch, der sowohl visuell als auch spektrophisch durchgeführt wurde, ergab völlig eindeutig, daß beim Auflösen der Körner in Salzsäure das Leuchten bis zuletzt grün blieb, auch wenn das ZnS schon fast aufgelöst war und nur noch als schwache Trübung sich in der Flüssigkeit bemerkbar machte. Hieraus folgt also, daß das Kupfer und wohl auch alle anderen Phosphorogene schon bei der erwähnten niedrigen Temperatur *ins Innere* der ZnS-Körner eindringen und sich völlig gleichmäßig im Kristall verteilen. Dieses Ergebnis ist sehr interessant, denn es besagt, daß die Phosphorogene innerhalb des ZnS-Kristalles leicht beweglich sind, jedenfalls weit beweglicher als die Zink- oder Schwefelatome. Entweder vermögen also die Phosphorogenatome in dem Gitter selbst zu wandern oder aber ist der Kristall durch ein Netzwerk von Ebenen oder Kanälen durchzogen, in denen die Beweglichkeit der Atome besonders groß ist (die letztere Anschauung würde ja den von Smekal und anderen Forschern ausgesprochenen Vermutungen über den Bau realer Kristalle entsprechen und würde auch in die Smekalsche Theorie der Phosphore sehr gut hineinpassen). Bevor wir jedoch dieses Dilemma zu entscheiden versuchen, mögen noch einige experimentelle Tatsachen mitgeteilt werden, die in Verfolg der Tiedeschen Versuche gefunden wurden.

Tiede¹⁾ stellte die Regel auf, daß ein Metallatom als Phosphorogen nicht wirksam sein kann, wenn sein Durchmesser größer ist als der Durchmesser des Metallatoms im Wirtsgitter. Hundertprozentig stimmt diese Formulierung wohl nicht, denn wir wissen ja, daß auch Silber bei ZnS aktivierend wirkt und sogar auch ein recht großes Nachleuchten erzeugt, obschon das Silberatom etwas

1) E. Tiede u. E. Weiss, Chem. Ber. **65**. S. 371. 1932.

größer ist als das Atom des Zinks. Wenn also die Tiedesche Regel auch nicht in ihrer schärfsten Formulierung Gültigkeit hat — was übrigens Tiede auch niemals behauptete —, so enthält doch diese Regel ohne Zweifel einen sehr wesentlichen wahren Kern.

Auf Grund verschiedener Tatsachen, die wir beobachteten und die zum Teil weiter unten mitgeteilt sind, müßte man die Tiedesche Regel etwa so formulieren: Ein Phosphorogenatom wird in das ZnS-Gitter dann *eingebaut*, wenn sein Volumen eine bestimmte Grenze nicht überschreitet, und zwar liegt diese Volumengrenze etwas oberhalb des Volumens des Zinkatoms. Die Begründung für diese Formulierung werden wir aus dem Weiteren ersehen.

Nach der ursprünglichen Tiedeschen Formulierung ist es nicht die *Einbaufähigkeit*, die durch das Volumen des Phosphorogens bedingt ist, sondern die *Lumineszenzfähigkeit*, d. h. die Fähigkeit, einen Luminophor zu bilden. Es ist daher sehr interessant, zu prüfen, ob die Metalle, die ein zu großes Volumen haben um einen Phosphor zu ergeben, zwar in ZnS-Gitter einwandern, aber keinen Luminophor ergeben, oder ob sie *überhaupt nicht in das Gitter einzudringen vermögen*. Die Frage soll im folgenden geprüft und entschieden werden. Hierzu bediente sich der Verfasser des Umstandes, daß man radioaktive Elemente dank ihrer Strahlenwirkung in sehr geringen Mengen noch nachweisen kann¹⁾. Gerade das Blei und das Wismut besitzen radioaktive Isotope, die verhältnismäßig leicht der Untersuchung zugänglich sind (diese beiden Elemente sind besonders interessant, weil sie bei Erdalkalisulfiden als Phosphorogene sehr wirksam sind, beim ZnS aber nach der Tiedeschen Regel gar nicht wirksam sein sollten). Es wurde daher geprüft, ob beim Glühen von ZnS mit radioaktivem Blei (Thor B) und radioaktivem Wismut (Thor C) diese Elemente in das ZnS eindringen oder nicht. Nach unserer Formulierung der Tiedeschen Regel sollte dies nicht der Fall sein, weil das Volumen des Blei- und Wismutatoms entschieden zu groß ist. Nach den Angaben der Lenardschen Schule mußten aber diese beiden Elemente sehr wohl in das ZnS-Gitter eindringen, denn es ist im Handbuch der Experimentalphysik Bd. 23 angegeben, daß sowohl ein Phosphor ZnSBi als auch ZnSPb existiert, und es werden dort sogar die Spektren und Eigenschaften dieser Phosphore beschrieben.

Der Versuch wurde in der Weise durchgeführt, daß ein sehr reines gefälltes Zinksulfid mit Natriumchlorid als Schmelzmittel und einem Thorium-X-Präparat versetzt und geglüht wurde. Das Thorium-X enthielt als Nachfolgeprodukte auch das Thorium-B und Thorium-C (d. h. also Blei und Wismut). Der Versuch wurde zweimal

1) Vgl. z. B. H. Käding u. N. Riehl, Ztschr. angew. Ch. 47. S. 263. 1934.

ausgeführt. Einmal wurde außer dem radioaktiven Blei und Wismut noch eine gewisse kleine Menge an nichtradioaktiven Pb und Bi zugesetzt, wie sie den Vorschriften für die Herstellung von ZnS_{Bi}- und ZnS_{Pb}-Phosphoren entspricht. Das andere Mal wurde nur radioaktives Pb und Bi genommen; hier war die Gewichtsmenge an Pb und Bi um einige Zehnerpotenzen geringer, als es der Vorschrift des Lenardschen Handbuches entspricht. Es wurde nach beendeter Glühung der Sinterkegel ausgewaschen und durch γ -Strahlungsmessung geprüft, ob das Blei (Thor B) und das Wismut (Thor C) im ZnS oder im Waschwasser (bzw. NaCl) enthalten war. Die Durchführung des Versuches stieß zunächst auf einige Schwierigkeiten, denn infolge der hohen S-Ionen-Konzentrationen beim Auswaschen des ZnS mit Wasser wurde sowohl das Blei wie das Wismut ausgefällt und blieb also aus diesen rein chemischen Gründen beim ZnS. Das Auswaschen und Filtrieren bzw. Dekantieren der Auswaschflüssigkeit mußte also ganz besonders schnell geschehen, um diese Ausfällung¹⁾ zu verhindern. Es konnte festgestellt werden, daß bei genügend schnellem Auswaschen und Dekantieren bzw. Filtrieren um so weniger Thor B und Thor C beim ZnS bleibt, je schneller die Auswaschoperation vorgenommen wird. Es konnte erreicht werden, daß kaum nennenswerte Mengen an Thor B und Thor C beim ZnS verblieben und sich der allergrößte Teil im Waschwasser befand. Hiermit ist gezeigt, daß weder Blei (Thor B), noch Wismut (Thor C) in das ZnS beim Glühen eingebaut wird, und zwar wird auch die ganz geringe Menge von 10^{-6} mg, die wir angewandt haben, nicht eingebaut.

Auf Grund des obigen Versuches kann also behauptet werden, daß die *untersuchten Metalle, die nicht als Phosphorogene wirken, deswegen nicht wirksam sind, weil sie gar nicht erst in das Gitter eingebaut werden*; wenigstens ist das für die beiden Elemente Blei und Wismut bewiesen, die ja insofern besonders typisch sind, als sie bei einem anderen System, nämlich beim Calciumsulfid und Strontiumsulfid, durchaus als Phosphorogene wirksam sind.

Nachdem nun festgestellt war, worauf das Versagen einiger Metalle als Lumineszenzbildner zurückzuführen ist, sollte noch die Frage entschieden werden, ob die Angaben des Lenardschen Handbuches über das Vorhandensein von ZnS_{Pb}- und ZnS_{Bi}-Phosphoren zutreffen. Es wurde daher versucht, solche Phosphore nach der im Handbuch gegebenen Vorschrift zu reproduzieren. Es kam hierbei stets ein Phosphor heraus, der eine starke blaue Fluoreszenz zeigte und unter bestimmten Bedingungen auch eine recht nennenswerte blaue Phosphoreszenz. Wir wissen jetzt aber, daß diese blaue Lumineszenz

1) Die Ausfällung geschieht mit Rücksicht auf die enorme Verdünnung, in der das Pb und Bi vorliegt, sicher verhältnismäßig langsam.

gar nicht den Aktivatoren, sondern dem Zinksulfid selbst zugehört, und wir konnten auch feststellen, daß zwischen dem Spektrum des mit Blei oder Wismut „aktivierten“ Zinksulfids und dem des reinen Zinksulfids nicht der geringste Unterschied besteht. Bezeichnenderweise wird in den Literaturangaben über die angeblichen ZnS_{Bi}- und ZnSPb-Phosphore gerade die blaue Bande hervorgehoben, von der wir jetzt wissen, daß sie nicht den Aktivatoren, sondern dem ZnS selbst zuzuschreiben ist. Die anderen in der Literatur erwähnten Banden sind nur wenig intensiv und dürfen ohne Zweifel auf irgendwelche Verunreinigungen zurückzuführen sein. Denn, wie bereits oben erwähnt, ist die Reinigungsmethodik inzwischen sehr weit verbessert worden. Das hier mitgeteilte Ergebnis bestätigt noch einmal, daß Pb und Bi sich nicht im ZnS einbauen und zeigt, daß die vermeintlichen Phosphore ZnSPb und ZnS_{Bi} nicht existieren.

Wir haben oben gesehen, daß nach den Versuchen von Tiede und denen des Verf. das Phosphorogen unzweifelhaft das ganze ZnS schon bei tiefer Temperatur (330°) zu durchsetzen vermag und warfen die Frage auf, ob diese Diffusion ins Innere des Kristalles in irgendwelchen Gitterstörungsebenen oder Kanälen oder im idealen Gitter selbst stattfindet. Würde die erste Vermutung (Diffusion durch Lockerebenen) zutreffen, so hätten wir eine weitgehende Bestätigung der Smekalschen Auffassung vom Bau der Phosphore. Man müßte dann annehmen, daß die Phosphorogenatome nicht im ganzen Gitter verteilt sind, sondern nur an den Ebenen oder Kanälen, die durch besondere Beweglichkeit der Atome ausgezeichnet sind. Nun hat aber der Verf. gemeinsam mit Ortmann gezeigt, daß bei der sogenannten Druckzerstörung der Phosphore die Risse und Bruchflächen keineswegs bevorzugt durch die Zentren, d. h. also durch den Sitz der Phosphorogenatome gehen. Der Sitz des Phosphorogenatoms stellt also nicht einen locus minoris resistentiae des Kristalles dar, und es ist unter diesen Umständen *mehr als unwahrscheinlich, daß die Phosphorogenatome an Stellen mit gelockelter Bindung sitzen*. — Wenn aber die Diffusion des Phosphorogenatoms nicht längs den Flächen vermindelter Bindung stattfindet, so folgt, daß die Phosphorogenatome in das *normale* Gitter bei 330° einzudringen vermögen, und es erhebt sich die Frage, wie eine solche Diffusion im normalen Gitter schon bei so tiefer Temperatur zustande kommen kann. Eine Antwort hierauf ergibt sich, wenn man die Verhältnisse im ZnS-Gitter sich näher ansieht. Besonders lehrreich und interessant ist in diesem Zusammenhang die Arbeit von G. Aminoff und B. Broomé¹⁾. Diese Arbeit behandelt die Zwillingsbildung beim System Zinkblende-Wurtzit. Bekanntlich enthalten die (111)-Ebenen der Struktur ab-

1) G. Aminoff u. B. Broomé, Ztschr. f. Kristallographie 80. S. 355. 1931.

wechselnd nur S-Atome oder nur Zn-Atome. Sowohl in den S-Schichten als in den Zn-Schichten sind die Atome in gleicher Weise angeordnet, nämlich wie die Punkte eines einfachen hexagonalen Netzes (Abb. 3a). Die relative Lage zweier Schichten zueinander ist entweder derart, daß die Atome der einen vertikal

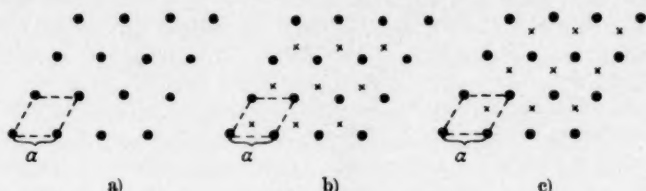


Abb. 3.

- a) Schicht von hexagonal angeordneten Atomen,
- b) Anordnung von zwei Schichten in Dreieckstellung erster Art,
- c) Anordnung von zwei Schichten in Dreieckstellung zweiter Art.

Die mit x bezeichneten Atome liegen in der oberen Ebene. a = Identitätsabstand

über den Atomen der anderen sitzen (Abb. 4a), oder derart, daß die Atome der einen vertikal über den Mittelpunkten der Dreiecke liegen, die von den Atomen der anderen Schicht gebildet werden (Abb. 4b).

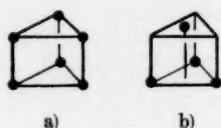


Abb. 4.

- a) Vertikalstellung
- b) Dreieckstellung

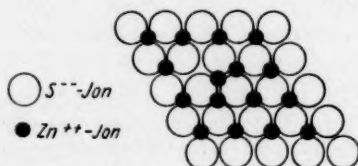


Abb. 5. Fehlerhafter Einbau eines Zn-Ions beim Anbauen einer Zn-Schicht an eine S-Schicht. Die benachbarten Plätze werden nicht beeinträchtigt

Die erste Art der relativen Lage wird als Vertikalstellung, die zweite als Dreieckstellung bezeichnet. Die Schichten folgen aufeinander in der Art, daß Vertikalstellung und Dreieckstellung alternieren. Nach Aminoff und Broomé kommen die Zinkblende-Wurtzit-Zwillinge dadurch zustande, daß beim Anbau der nächsten Schicht in Dreieckstellung eine Fehlplacierung des Atoms (Ions) stattfindet. Der Anbau eines Atoms in Dreieckstellung kann entweder in der in Abb. 3b dargestellten Weise erfolgen (Dreieckstellung erster Art) oder in der in Abb. 3c dargestellten Weise (Dreieckstellung zweiter Art). Dadurch, daß hin und wieder das angebaute Atom statt in der Dreieck-

stellung der einen Art in einer solchen der anderen Art sich anbaut, entsteht eine lamellenartige Zwillingstruktur. Nach Schleede sind aber gerade diese Zwillinge lumineszenzfähig, und zwar ist die Lumineszenz um so stärker, je mehr solche Fehlplacierungen stattfinden. Wir sind also zu dem Schluß berechtigt, daß die *Fehlplacierung* (gemäß dem Unterschied der Abb. 3b und 3c) *die Ursache für das Zustandekommen der Lumineszenzfähigkeit ist*. Nun haben wir aber oben gesehen, daß die Phosphorogenatome im normalen ZnS-Gitter zu diffundieren vermögen, und zwar bei einer Temperatur, bei der das Gitter noch lange nicht zusammengebrochen ist. Es fragt sich, wo denn die Phosphorogenatome im Gitter untergebracht werden können, ohne daß eine vollkommene Zerstörung und Umänderung des Gitters eintritt. Ein Blick auf die Abb. 3b und 3c sowie auf die Abb. 5 lehrt, daß für das *ins Gitter eingedrungene Phosphorogenatom nur die Plätze frei bleiben, die im Falle einer Zwillingbildung von den fehlplacierten Zinkatomen eingenommen werden würden*. Wir können die Lumineszenzfähigkeit der Zinkblende-Wurtzit-Zwillinge und die Lumineszenzfähigkeit der normalen phosphorogenhaltigen Zinksulfide unter einem Gesichtspunkt zusammenfassen: Hier wie dort ist die Ursache für das Zustandekommen der Lumineszenzfähigkeit die Fehlplacierung eines Atoms (bzw. Ions). Bei den Zwillingen ist es das Zinkatom, das an der „verbotenen“ Stelle eingebaut wird, bei den phosphorogenhaltigen Zinksulfiden ist es das Kupfer- oder Silberatom. Aus den Abb. 3b und 3c, besonders aus der Abb. 5 geht hervor, daß für den Einbau eines Phosphorogenatoms an einer verbotenen Stelle im Gitter des Zinksulfids recht viel Platz zur Verfügung steht. Es ist daher ohne weiteres verständlich, daß solch ein Einbau stattfinden kann und daß auch die Diffusion des Phosphorogenatoms innerhalb des Gitters schon bei einer Temperatur stattfindet, bei der das Gitter selbst noch keine nennenswerte Beweglichkeit aufweist. Von diesem Standpunkt aus wird auch die Tiedesche Regel verständlich, denn der Durchmesser eines Phosphorogens darf ein bestimmtes Maß nicht übersteigen, da ihm sonst zum Einbau nicht genügend Platz zur Verfügung stehen würde. Verständlich wird ferner auch unsere Beobachtung, daß ein Phosphorogen in um so größeren Mengen eingebaut werden kann, je kleiner der Durchmesser seines Atoms oder Ions ist. Es ist nicht zu erwarten, daß eine unbeschränkte Menge von Phosphorogenatomen in das Gitter eingebaut werden kann. Durch den Einbau erleidet das Gitter ohne Zweifel gewisse Dehnungen und Veränderungen, und es vermag also nur eine bestimmte, beschränkte und meistens nur geringe Anzahl von Phos-

phorogenatomen aufzunehmen. Es ist naheliegend, daß es um so mehr von einem Phosphorogen aufzunehmen vermag, je kleiner dessen Atomdurchmesser.

Unter dem gleichen Gesichtspunkt kann man auch die Beobachtungen und Überlegungen von A. Kutzelnigg auffassen, der die Beobachtung gemacht, daß Schichtengitter eine besondere Neigung zur Bildung von Luminophoren zeigen. So ist es Kutzelnigg gelungen, in das Schichtengitter eines Cadmiumjodids recht beträchtliche Mengen Mangan einzubauen und Luminophore von beträchtlicher Helligkeit zu erhalten. Auch hier ist die Einbaufähigkeit des Phosphorogens dadurch bedingt, daß der Abstand zwischen den einzelnen Atomschichten des Schichtengitters besonders groß ist, so daß die Phosphorogenatome zwischen den Netzebenen in das Gitter hineinzuwandern vermögen und das Gitter diese Einwanderung aufnehmen kann, ohne hierdurch zerstört zu werden. Wir sehen, daß wir die Kutzelnigg'schen Phosphore unter demselben Gesichtspunkt erfassen können wie die Zinksulfide. Hier wie dort wird in einem Gitter, und zwar nicht an irgendeiner Fehlstelle sondern im normalen Gitter, ein Phosphorogenatom eingebaut und dadurch die Lumineszenzfähigkeit verursacht. Wahrscheinlich gilt diese neue Auffassung auch für viele andere Systeme, zumindest für die meisten anorganischen Luminophore.

Ob im Falle des Zinksulfids das eingebaute Phosphorogenatom als Atom oder als Ion im Gitter sitzt, ist eine Frage, die wir noch nicht entscheiden können. Sicher ist, daß es zunächst als Atom in das Gitter eindringt, denn durch die Einwanderung des Phosphorogens in das Zinksulfid bei dem oben beschriebenen Tiedeschen Versuch würde ja sonst eine enorme Aufladung des Kristalles stattfinden. Es ist also nur noch die Frage, ob das eingewanderte Phosphorogenatom seine Ladung behält oder ob es sie an eines der benachbarten Schwefelatome abgibt. Es dürfte in diesem Punkt ein Ansatz für eine weitere, noch konkretere Klärung der Lumineszenzfähigkeit vom Standpunkt der Atomphysik liegen.

Calciumwolframat

Verf. hat sich die Frage gestellt, ob beim Calciumwolframat jedes Molekül des Calciumwolframats ein lumineszenzfähiges Gebilde darstellt, oder ob hier — ebenso wie bei Sulfiden — nur einzelne ausgewählte Stellen des Gitters eine *Emissionsfähigkeit* besitzen. Diese Frage ist schon jetzt zu entscheiden, und zwar auf Grund der *Beobachtungen* von Tien-Huan Tsao¹⁾. Tien-Huan Tsao hat verschiedene Zusätze zum Calciumwolframat hinzugefügt in der Hoffnung, ein Phosphorogen für dieses System zu finden. Wenn

1) Dissertation Greifswald.

er auch keinen Aktivator für das Calciumwolframat fand, so beobachtete er, daß einige Elemente eine fast vollkommene Auslöschung der Fluoreszenz bewirken, und zwar genügt schon ein Zusatz von $\frac{1}{2700}$ Chrom oder $\frac{1}{900}$ Mangan. Diese Beobachtungen von Tien-Huan Tsao, die wir noch durch eigene ergänzt und nachgeprüft haben, bedeuten bereits eine Entscheidung der oben aufgeworfenen Frage, denn wenn jedes Calciumwolframat-Molekül fluoreszenzfähig wäre, so würde es nicht möglich sein, diese Fluoreszenzfähigkeit durch einen so winzigen Zusatz zu vernichten. Selbst wenn man annehmen wollte, daß die Auslöschung durch Stöße zweiter Art zustande kommt und die aufgenommene Energie durch einen derartigen Mechanismus zu den verunreinigenden Chromatomen gelangt und von diesen verschluckt wird, so ist man zu der Annahme gezwungen, daß beim Calciumwolframat — ebenso wie beim Zinksulfid — die Energie über viele Netzebenen hinweg zu wandern vermag. Bei den Beobachtungen von Tien-Huan Tsao wurde nämlich die Calciumwolframatprobe mit Röntgenstrahlen erregt. Die Absorption der Röntgenstrahlen und die Bremsung des sekundären Elektrons (Photo- oder Comptonelektrons) findet bestimmt nicht an irgendwelchen bevorzugten Atomen, sondern an allen Atomen des Calciumwolframatgitters statt. Die Energieausbeute bei Erregung des Calciumwolframats liegt in derselben Größenordnung wie bei Zinksulfid. Es unterliegt also keinem Zweifel, daß die Energie von jedem beliebigen Calciumwolframat-Molekül aufgenommen werden kann und daß sie dann in ähnlicher Weise wie beim Zinksulfid über viele Netzebenen hinweg zu einem der wenigen emissionsfähigen Atome wandert. Diese Wanderung erfolgt beim Calciumwolframat allerdings in sehr kurzen Zeiten. Setzt man kleine Mengen von Verunreinigungen hinzu, so werden entweder die emissionsfähigen Atome ihrer Emissionsfähigkeit beraubt oder aber die gespeicherte Erregungsenergie wird an die wenigen verunreinigenden Atome abgeliefert und somit den emissionsfähigen Atomen entzogen.

Wir sehen, daß wir auch beim Calciumwolframat gezwungen sind, einen ähnlichen Mechanismus der *Erregung* anzunehmen wie bei den anderen bisher erwähnten Luminophoren.

Zusammenfassung

1. Das phosphorogenfreie Zinksulfid ist nicht nur fluoreszenz-, sondern auch phosphoreszenzfähig.

2. Die blaue Bande, die bei zahlreichen phosphorogenhaltigen Zinksulfiden auftritt, ist nicht dem Phosphorogen, sondern dem Zinksulfid selbst zuzuschreiben. Bei geringen Konzentrationen des Phos-

phorogens tritt diese blaue Bande des ZnS stark hervor, mit steigen-der Phosphorogenkonzentration wird sie zurückgedrängt und durch das Spektrum des Phosphorogens ersetzt.

3. Aus dem Ökonomie-Koeffizienten der Lumineszenzerregung durch α - und UV-Strahlen muß geschlossen werden, daß die Erregung nicht an den Phosphorogenatomen oder den in ihrer unmittelbaren Nähe gelegenen Atomen stattfindet, sondern daß jedes Zink- bzw. Schwefelatom erregbar ist.

4. Die von den Zink- und Schwefelatomen aufgenommene Erregungsenergie wird über eine Reihe von Netzebenen hinweg — vielleicht durch Stöße zweiter Art — auf das Phosphorogenatom übertragen, wodurch letzteres zum Leuchten gebracht wird. Es besteht also im Gitter ein Mechanismus, der die Wanderung der gespeicherten Quantenenergie über viele Netzebenen gestattet.

5. Bei Erregung mit UV-, Kathoden-, Röntgen- und α -Strahlen ist der Hauptanteil der Emission identisch mit dem Lenardschen UV-Prozeß. Die Emission ist also weder eine zeitlos abklingende Fluoreszenz, noch eine Phosphoreszenz.

6. Bei genügend großer Erregungsintensität (wie sie in der Praxis stets schon erreicht ist) ist der Bruchteil der gleichzeitig erregten Zn- oder S-Atome so hoch, daß sich ein instabiler Zustand ausbildet. Der Bruchteil der Atome, der gleichzeitig in den erregten Zustand versetzt werden kann, beträgt bei UV-Erregung 10^{-4} .

7. Infolge der Instabilität dieses Erregungszustandes erfolgt die Rückkehr der Elektronen und die Übertragung der Energie auf das Phosphorogenatom spontan, d. h. ohne Zuhilfenahme der Wärmebewegung. — Nach Abklingung dieses UV-Prozesses verbleibt noch ein gewisser Bruchteil der Atome im erregten Zustand. Die nunmehr verbliebene aufgespeicherte Energie ist Phosphoreszenzenergie im eigentlichen Sinne des Wortes. Ihre Wiederausstrahlung erfolgt nicht mehr spontan, sondern unter Zuhilfenahme der Wärmebewegung. Sie kann daher auch durch Kälte eingefroren oder durch Hitze ausgetrieben werden.

8. Die Versuche von Tiede sind nachgeprüft und ausgebaut worden, und es wurde gefunden, daß das Kupfer und auch andere Phosphorogene im Zinksulfidgitter schon bei 350° frei zu diffundieren vermögen, d. h. also, eine weit größere Beweglichkeit innerhalb des Gitters haben als die Zn- und S-Atome selbst.

9. Es wurde untersucht, warum gewisse Elemente, z. B. Blei und Wismut, bei den Erdalkalisulfiden als Phosphorogene wirken, beim Zinksulfid aber nicht. Es wurde unter Anwendung von radioaktivem Blei und Wismut gezeigt, daß diese beiden Elemente des-

wegen beim Zinksulfid nicht als Phosphorogene wirken, weil sie gar nicht erst in das Gitter eingebaut werden.

10. Aus den Untersuchungen von Riehl und Ortmann folgt, daß die Phosphorogenatome nicht an Stellen mit gelockerter Bindung sitzen. Man muß also annehmen, daß die Phosphorogenatome schon bei verhältnismäßig tiefer Temperatur (350°) in das normale Gitter einzudringen vermögen.

11. Es wird an Hand der Gitterstruktur von Zinkblende und Wurtzit gezeigt, daß die ins Gitter eingedrungenen Phosphorogenatome aller Wahrscheinlichkeit nach an den Plätzen untergebracht werden, die im Falle einer Zinkblende-Wurtzit-Zwillings-Bildung von den fehlplacierten Zinkatomen eingenommen werden.

12. Die Lumineszenzfähigkeit der phosphorogenfreien Zinkblende-Wurtzit-Zwillinge und die der normalen phosphorogenhaltigen Zinksulfide wird auf eine gemeinsame Ursache zurückgeführt, nämlich auf die unter 11. erwähnte Fehlplacierung. In dem einen Fall ist es das Zinkatom, das an der falschen Stelle eingebaut wird, im anderen ist es das Phosphorogenatom.

13. Es wird gezeigt, daß auch bei anderen anorganischen Phosphoren der Einbau des Phosphorogenatoms nicht in Locker- oder Fehlstellen, sondern im normalen Gitter des Kristalls stattfindet, allerdings nur an solchen Stellen des Gitters, an denen für das eingewanderte Atom genügend Platz vorhanden ist.

14. Beim Calciumwolframat besteht ein ähnlicher Erregungsmechanismus wie beim Zinksulfid. Alle Calciumwolframat-Moleküle sind fähig, die Erregungsenergie aufzunehmen; emissionsfähig sind nur einzelne, sehr wenige Stellen des Gitters. Die Energie wird also von der Stelle der Erregung auf die Stelle der Emission über eine große Anzahl von Netzebenen hinweg übertragen.

15. Bei Erdalkalisulfiden besteht derselbe Mechanismus der Erregung wie bei Zinksulfiden und beim Calciumwolframat, jedoch werden hier die Absorptionsbanden in sehr viel stärkerem Maße von der Anwesenheit des Phosphorogens beeinflusst als beim Zinksulfid.

Berlin.

(Eingegangen 2. Mai 1937)